序

稀土元素是地球乃至宇宙中一组至关重要的元素。稀土元素具有优异的物理化学性能，可广泛应用于国防工业、尖端技术以及国民经济的许多部门，并且还由于该类元素具有独特的地球化学习性，在各种地质作用过程中能起到“示踪剂”的作用，因而受到地质界的重视。近20年来，由于准确灵敏的质谱同位素稀释法、中子活化法等分析方法的广泛应用，从各种地质体内获取了大量的稀土分析数据，以及增田-科勒尔型式与加斯特-肖模型的建立，都有力地促进了稀土元素地球化学研究的发展。

诚然，稀土元素及其同位素的丰度与分配等数据对研究岩石与矿物的成因及分类、成岩成矿作用的物理化学条件，成矿物质来源，沉积与变质作用，地壳与地幔乃至月球、太阳系的起源和演化等起了十分重要的作用。但目前在应用中尚存在不少问题，如因不了解稀土分析数据的可靠性及稀土元素地球化学特性而盲目地计算、作图并作出所谓的“成因”解释；或因不熟悉稀土参数与图解的应用范围而机械地套用等等。本书将为解决稀土元素地球化学应用中所涉及的各种问题提供参考与借鉴。

在本书的编著过程中，曾得到学部委员宋叔和教授和赵振华等同志的支持、指导与帮助，在此谨转达作者对他们的深切谢意。

陈　正

1987年于北京

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

书中所用符号说明

Ln 镧系元素

REE 稀土元素

RE^{3+} 三价稀土元素

LREE = ΣCe = Σ(La～Eu) 轻稀土合量（二分法）

HREE = Σ(Gd～Lu + Y)或Σ(Gd～Lu) 重稀土合量

ΣY = Σ(Gd～Lu + Y) 重稀土合量

MREE（三分法中的）Σ(Sm～Ho)中稀土合量，这时

LREE = Σ(La～Nd)，HREE = Σ(Er～Lu)

ΣREE = Σ(La～Lu + Y)或Σ(La～Lu) 稀土总量

ΣO = Σ(La + Pr + Eu + Tb + Ho + Tm + Lu) 奇数稀土合量

ΣE = Σ(Ce + Nd + Sm + Gd + Dy + Er + Yb) 偶数稀土合量

N 标准化

Cn 球粒陨石标准化

$(La/Yb)_N$ 经球粒陨石或北美页岩等标准化后的La/Yb

$(La/Lu)_{cn}$ 经球粒陨石标准化后的La/Lu

δEu(或Eu′、Eu/Eu*) 铕异常系数

δCe、δY、分别为铈、钇的异常系数

∈Nd样品中$^{143}Nd/^{144}Nd$对球粒陨石均一源$^{143}Nd/^{144}Nd$的偏离程度参数

K（或Kd） 分配系数

D（或D_0、P） 总体分配系数

C 元素浓度

L 液体或液相

S 固体或固相

ICP（或ICP-AES）等离子体光谱法（全称为"电感耦合等离子体原子发射光谱分析"，即 inductively coupled plasma-atomic emission spectrography）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

NAA (neutron activation analysis) 中子活化法

IDMS (isotope dilution mass spectrometry) 同位素稀释质谱法

SSMS (spark source mass spectrometry)火花源质谱法

XRFS (X-ray fluorescence spectrometry) X射线荧光光谱法

CWP (catalytic wave polarography) 催化波极谱法

AAS (atomic absorption spectrography) 原子吸收光谱法

ppm 百万分之几 (10^{-6})

ppb = 10^{-3}ppm，十亿分之几 (10^{-9})

fO_2 氧逸度

Di 分异指数

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

目 录

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第一章　稀土元素的一般概念

一、稀土元素名称的由来

众所周知，稀土元素是稀有元素类的一部分。“稀有元素”这一名称是历史原因造成的，并不十分科学。大约从19世纪中叶起，人们将某些发现较晚且应用有限的元素称之为“稀有元素”，以后就一直沿用下来。稀有元素的定义是：克拉克值低或极低，并且不易富集成矿的，而为现代工业、国防与尖端技术所必需的金属或非金属元素。各国对稀有元素分类的标准稍有不同，如很多国家将钨、锡、钼、铋划归稀有元素，还有一些国家将钛、硼、锶、钡等也列为稀有元素。根据我国的情况，作者将五十三种元素划归稀有元素类[1]，并依据各元素的特性分为以下四组：

主体稀有元素组：包括锂（Li）、铷（Rb）、铯（Cs）、铍（Be）、铌（Nb）、钽（Ta）、锆（Zr）、铪（Hf）8个元素；

稀土元素组：包括镧系加钇共16个元素；

分散元素组：包括铟（In）、镓（Ga）、锗（Ge）、镉（Cd）、硒（Se）、碲（Te）、铊（Tl）、铼（Re）、钪（Sc）9个元素；

放射性元素组：包括钋（Po）、砹（At）、氡（Rn）、钫（Fr）、镭（Ra）与锕系共20个元素。

镧系加钇这16个元素，在地壳中的丰度并不低，就以其中丰度最低的铥、镥、铽、铕、铱而言，也比铋、银、汞都高，但因当初对其冶炼与分离较困难，其氧化物又多呈土状，故称之为“稀土元素”。

二、稀土元素的归属与分组

所谓“稀土元素”究竟应包括哪些元素？各家的说法不一。主

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

要存在着三种认识。一些学者（如P.亨德森[2]、刘英俊[3]等）认为稀土元素仅指门氏元素周期表中原子序数从57到71的镧系15个元素，即镧（La）、铈（Ce）、镨（Pr）、钕（Nd）、钷（Pm）、钐（Sm）、铕（Eu）、钆（Gd）、铽（Tb）、镝（Dy）、钬（Ho）、铒（Er）、铥（Tm）、镱（Yb）与镥（Lu）；另一些人（如Б.И.КОГаН[4]、栾世伟等）认为除镧系外还应包括原子序数为39的钇（Y）和21的钪（Sc），总共17个元素；持第三种认识者（如E.И.谢苗诺夫[5]、中国科学院贵阳地球化学研究所[6]与作者等）认为REE应指镧系加钇共16个元素。尽管各位学者有不同看法，但并未从理论上提出各种归属的依据。作者认为稀土元素应为16个元素，主要有三方面的依据：①是原子结构相似（原子的电子构型十分相仿）；②是离子半径相近（Ln^{3+} = 1.061～0.848 Å，Y^{3+} = 0.893 Å）；③是在自然界紧密共生（从宇宙到地球的各种岩石、矿物、矿床中，Ln和Y常共同存在）。因此，自然地形成了一个特定的元素组。而Sc与REE虽然同属于门氏周期系的ⅢB族和在原子结构上有些相似，但离子半径相差较大（Sc^{3+} = 0.732 Å）。由于Sc^{3+}与Mg^{2+}（0.66）、Fe^{2+}（0.74）相近，从而决定其间的类质同象关系较密切。另外，REE在自然界常形成独立的矿物与矿床，而Sc则一般不形成自己的独立矿物与矿床，多作为伴生组分赋存于其它金属矿床中。根据Sc的上述特点，作者将其归入分散元素组。

在实际工作中，国内外多数同行都已承认，REE = La～Lu + Y，在讨论宇宙各个星体、地球各圈层以及岩石和矿物中的稀土丰度时，大都是指上述16个元素的含量（ΣREE），在计算轻、重稀土比值（ΣCe/ΣY）时也包括Y。当然，在作某些图解（如球粒陨石标准化REE型式图等）时一般仅用La～Lu，而未提及Y，但这并不意味着稀土元素组中不包括Y。由于各人的认识不同，所使用的ΣREE、HREE等符号的含意也不相同，因而给REE资料的使用带来不便。作者认为有关的国际组织似应考虑对此作出统一规定，使其规范化，这对稀土元素的科研与生产将是有利

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

的。

稀土元素的分组有多种分法，人们普遍采用的是将La到Eu划归轻稀土组，将Gd到Lu和Y划归重稀土组的二分法。Y为什么归入重稀土组？Y的原子量（88.906）比轻稀土中最轻的La（138.906）还要小得多，这主要是考虑其离子半径（$Y^{3+}=0.893$）与重稀土（如$Ho^{3+}=0.894$）相近，化学性质与重稀土相似，并在自然界常与重稀土密切共生的缘故。另一种二分法是将La到Gd划归铈组，将Tb到Lu及Y和Sc划归钇组。此外，还有两种三分法与一种四分法（参见表1）。

表1　稀土元素的分组

分组法		La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu Y Sc	
二分法	1	铈组（轻稀土）	钇组（重稀土）
二分法	2	铈组	钇组

分组法					
三分法	1	铈组（轻稀土）	铽组（中稀土）	钇组（重稀土）	
三分法	2	铈组	过渡组（中稀土组）	钇组	
四分法		铈组	钐组	铽组	铒组

上述的各种分组法主要是依据稀土元素的物理化学性质与地球化学性质的相似性和差异性以及分离工艺上的某些要求。对花岗岩中REE的因子分析和相关分析为稀土元素以Gd为界的二分法提供了依据。如吴思本同志曾对广东贵东岩体中55个岩石样品的REE分析数据进行因子分析与相关分析❶，结果表明REE的化学性质既有逐渐过渡的现象，又有明显的分界，说明以Gd为界划分ΣCe与ΣY是比较合理的（参见图1）。E. 阿列克谢耶夫认为，从Gd开始在4f亚层上新增加电子的反向旋转是以Gd为界划分ΣCe组与ΣY组的物理根据[8]，张若桦等也指出，三价镧系

❶据吴思本，1985，广东省贵东花岗岩体的地质地球化学特征及其矿旋定位。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

离子的基组态、基谱项和基支谱项在镧系中从La至Gd(或Eu)和从Gd至Lu的周期性变化的这种离子内部结构的特征，正是镧系元素分为轻镧系元素（La至Gd）和重镧系元素（Gd至Lu）的内在原因[86]。近年来，通过红外光谱与化学萃取等实验研究

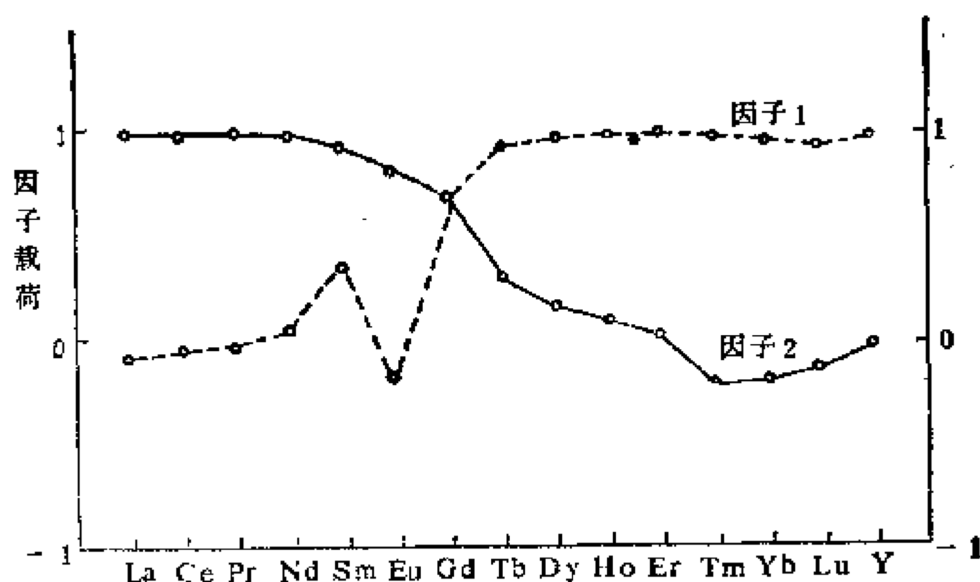


图1　对应于各因子的REE载荷（据吴思本，1985）

究还发现了REE的“四分组”效应。施彌等[87]指出，RE-O伸缩力常数与镧系原子序数的变化关系明显呈“四分组”效应（见图2）。

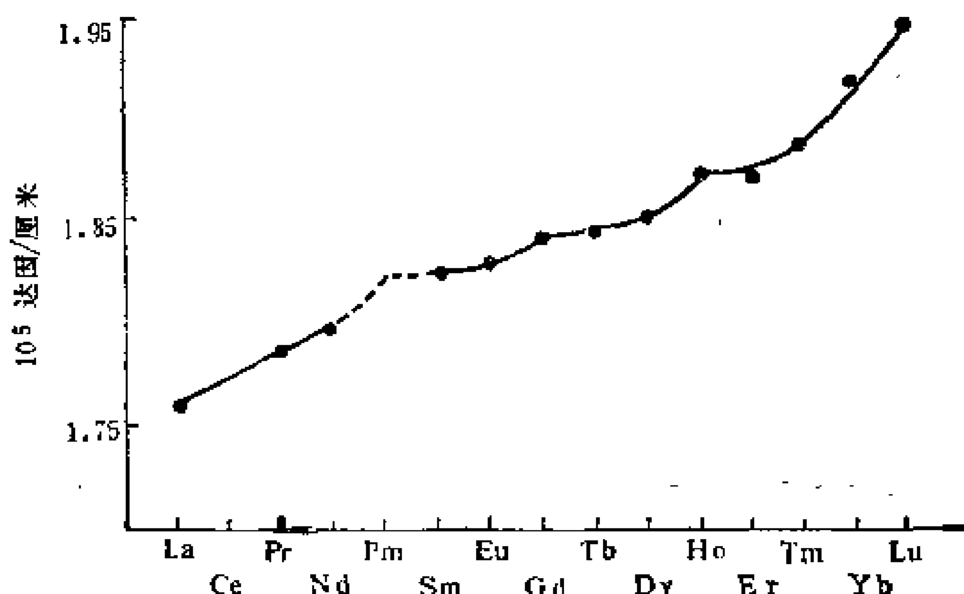


图2　RE-O伸缩力常数随原子序数的变化曲线（据施彌等，1984）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

三、稀土元素的发现简史、性质和用途

稀土元素的发现是近200年内的事。从1794年发现钇，到1947年发现钷，历时153年，17个稀土元素全部被发现。各个元素的发现时间、发现者与发现经过等情况参见表2。

表2　稀土元素的发现简史

元素	发现时间（年）	发　现　者	发　现　经　过
La	1839	瑞典C.G.莫桑德尔	用稀硝酸处理硝酸铈而获得铈土与镧土
Ce	1803	M.H.克拉普罗兹等	从硅铈石中发现铈土
Pr	1885	德国A.威斯巴克	从几种元素的混合物中发现
Nd	1885	同　上	同　上
Pm	1947	马林斯基等	在铀的分裂产物中发现人造元素，1964年从磷灰石中发现天然元素
Sm	1879	L.布瓦博德朗	用氢氧化铵沉淀时发现钐土（Sm与Eu的混合物）
Eu	1896	法国E.A.德马塞	同　上
Gd	1880	法国J.C.G.马利纳克	从铌钇矿中发现
Tb	1813	C.G.莫桑德尔	用发现镧土的方法研究钇土时发现
Dy	1886	L.布瓦博德朗	在分出的沉淀物中发现钬土(Ho与Dy)
Ho	1878	瑞典M.德拉方登等	同　上
Er	1813	C.G.莫桑德尔	同Tb
Tm	1879	瑞典P.T.克利夫	从铒土中发现
Yb	1907	法国G.乌班	从铒土中发现镱土

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

元素	发现时间（年）	发现者	发现经过
Lu	1907	同　　上	从钇土中发现
Y	1794	芬兰J.加多林	从硅铍钇矿中发现钇土
Sc	1879	瑞典L.F.尼尔逊	从硅铍钇矿与黑稀金矿中提取稀土时发现

稀土元素的主要物理化学性质见表 3 。

表3　　稀土元素的主要物理化学性质

原子序数	元素符号	原子量	原子半径（Å）	熔点（℃）	沸点（℃）	比重（20℃时）	布氏硬度	热中子吸收截面（靶/原子）	金属的	
									颜色与光泽	韧、柔性
39	Y	88.905	1.805	1523±8	3337	4.34	20～30	1.38	灰色，银白色光泽	有延展性
57	La	138.905	1.877	920±5	3454	6.15	同上	8.9	灰色	同上
58	Ce	140.12	1.824	798±3	3257	6.8	同上	0.73	同上	同上
59	Pr	140.908	1.828	931±4	3212	6.75	同上	11.2	同上	同上
60	Nd	144.24	1.822	1010	3127	7.0	同上	46	同上	同上
61	Pm	(145)		1080	2460	7.26	同上		同上	同上
62	Sm	150.4	1.802	1072±5	1778	7.7	同上	5500	灰色	性脆、质坚
63	Eu	151.96	1.983	822±5	1597	5.24	同上	4600	同上	
64	Gd	157.25	1.801	1311±1	3233	7.94	同上	46000	同上	有延展性
65	Tb	158.925	1.783	1360±4	3041	8.33	同上	44	同上	同上
66	Dy	162.50	1.775	1409	2335	8.56	同上	1100	同上	同上
67	Ho	164.93	1.767	1470	2720	8.76	同上	64	同上	同上
68	Er	167.26	1.758	1522	2510	9.16	同上	166	同上	同上
69	Tm	168.934	1.747	1545±15	1727	9.34	同上	118	同上	同上
70	Yb	173.04	1.939	824±5	1193	7.01	同上	36	同上	延展性良好
71	Lu	174.97	1.735	1656±5	3315	9.74	同上	108	同上	有延展性

注：此表据参考文献〔1〕、〔7〕编写。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

稀土元素的用途广泛。从原子能、冶金、石油、航空、航天、电子与电气工业、化学纺织、照明、照相、玻璃、陶瓷、医药、农业直至生活中常用的打火石都要用到稀土。

在原子能工业中，稀土可作为控制、结构与减速材料以及用于压力水反应堆等。70年代以来，冶金工业中稀土用量急剧增长，稀土可作为合金的添加剂、还原剂与脱氧、脱硫剂，只要在钢中加入很少一点稀土，就可显著改善其物理化学性能。如美国在几种型号的不锈钢中，每吨加入0.68～2.27千克稀土氧化物，使浇铸钢锭的数量增加 5 倍，轧钢成品率提高10%。在每吨镍铬钢中加入0.9千克的稀土氧化物后，其作用与加入20千克的镍相当。含稀土的镁合金质轻坚固，是飞机、导弹、火箭的良好结构材料。

其次，稀土分子筛大量用作裂化石油的催化剂，只要在石油中加入少量的稀土，就能加速裂化，处理能力可提高24%，汽油产率增长13%，并能分离出高级汽油。

稀土与钴的合金可制造新型永磁体，用于行波管及各种微波通讯器材、高频管、电子控制天线、原子钟、航空及宇航仪器的自动控制系统。钕-铁-硼永磁体是近两年才研制成的第三代永磁材料，其磁能达300千焦耳/立方米，比第二代永磁材料（钐-钴永磁体）的磁能高一倍。

一些稀土元素的同位素具有放射性，可用于探伤、医疗和科研中。如铥的同位素可用于制造轻便的手提X光机，仅2千克重，且不需要电源，携带方便。镨和钷的同位素可用于制造微型原子电池，其应用范围甚广，如高空或洋底测量用的半导体仪表，精微的助听器等都可用其作电源。钐与钕的同位素可用于测定岩石的地质年龄。

玻璃工业对稀土抛光粉、脱色剂和着色剂的需求量也迅速增加。平板玻璃和显象管荧光屏抛光需要氧化铈抛光粉；玻璃脱色需要氧化铈、氧化钕、氧化镨、氧化铒和氧化钬；玻璃着色需要氧化钕、氧化铈、氧化镨和氧化铒；高级照相机镜头需要氧化

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

镧，有时镜头中含氧化镧高达40%。陶瓷工业对镨黄的需求量也较大。

钇、铽、镥等可用于制造最新式电子计算机中存储数码的记忆装置。铕和钇的氧化物发光效率高，色彩鲜艳稳定，可用于制造彩色电视与高强度照明用的红色荧光粉。

此外，稀土还是重要的激光材料。几乎所有的稀土金属都可作激光材料，其中最重要的是钕。具有代表性的稀土激光材料是钕-钇铝石榴石，由钕玻璃和钇铝石榴石合成。钕-钇铝石榴石激光器是目前外科手术中所用的标准固体激光器。五聚磷酸钕（NdP_5O_{14}）是最新的细微激光晶体。苏联最近研制出一种新的激光晶体—Cr^{3+}、Nd^{3+}掺杂钆、钪、镓榴石，其效率为钕-钇铝石榴石激光材料的三倍半。

1977年，苏联学者П.П.费沃费洛夫曾发现了一个新现象——红外线在含REE杂质的晶体中可改变为可见光（新的“协同感光力增大发光”效应）。

在轻纺方面，稀土可作为助染剂用于毛线、纯毛提花毯、精纺丝毛织品的染色。另外，稀土还可作助鞣剂用于皮毛鞣革。

在农业上，合理地施用稀土“微肥”，能促进植物种子生根发芽，增强光合作用，使叶绿素增加，促进植物对磷的吸收和运转，从而提高农作物的产量和品质。

以上概述了REE的主要应用领域，说明REE对人类是一组很有用的元素。当然，也有人怀疑REE是否有毒害性？北京大学刘元方等曾以梨形四膜虫为对象做了REE对动物细胞功能的促进作用与抑制作用的试验❶，在一定浓度范围内，REE对动物生长有促进作用，但超过一定浓度后便起抑制作用而使动物致死（见表4）。就LREE与HREE比较而言，前者的营养作用优于后者，毒害作用随离子半径的减小而增加，其毒性增加顺序为：

---

❶刘元方等，1985，生物微量元素与化学元素周期律。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn


La→Ce→Pr→Nd→Sm→Eu→Y→Tm→Yb

表4　　RE^{3+}对四膜虫生长的影响

作　　用	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Y	Tm	Yb
促进浓度（ppm）	15～50	10～60	10～50	10～25	5～20	5～20	10～20	5～10	0.8～2
抑制浓度（ppm）	200	200	200	200	200	50	>20	>20	10

但根据全国稀土农用协作网❶十多年来的深入研究，认为稀土氧化物（主要为La_2O_3与CeO_2）无毒，其可溶性化合物属于低毒物质，微量稀土对植物、环境、动物和人类均无害。经过多年来毒理学、卫生学的研究和放射性检测证明使用“农乐”安全可靠（所谓“农乐”即通常说的“稀土微肥”，据研究认为REE不具有肥料的性状，也不像标准的刺激素，故称“稀土微肥”是不恰当的，现改称“农乐溢植素”，简称“农乐”）。

上述情况说明，REE确是人类的宝贵财富之一。而我国拥有得天独厚的稀土资源，随着其应用领域的逐步扩大和各类资源的不断开发，稀土必将进一步造福于人类。

正因为REE具有广泛而重要的用途，某些稀土产品（如金属钠和金属钐等）在国际市场上奇缺，其价格昂贵（与黄金的价格相当）。有关各种稀土产品在国际市场上的最新价格可参见本书附录1。

❶据北京有色金属研究总院等60多个单位协作项目“农用稀土化合物的应用研究”，1986年。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第二章　稀土元素地球化学通论

一、稀土元素的晶体化学特征

稀土元素包括钇和镧系共16个元素，它们属于门氏元素周期系的第五、六周期、第三副族（表5）。Sc和锕系元素与稀土属于同族元素，与稀土相邻的元素还有Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、Hf、U、Th等。上述元素之间的类质同象置换关系如图3所示。REE进入某些矿物的可能置换方式是：

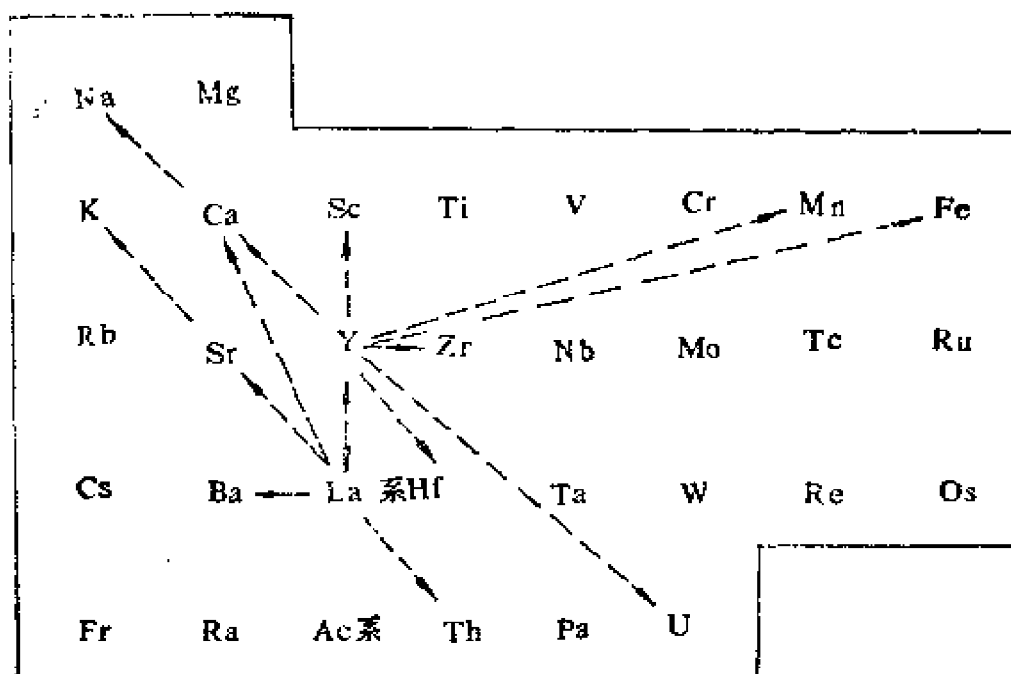
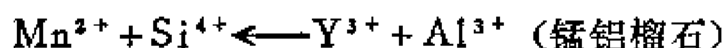


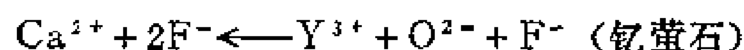
图3　稀土元素的类质同象星

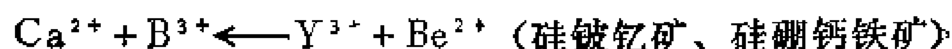

$Mn^{2+}+Si^{4+} \longleftarrow Y^{3+}+Al^{3+}$（锰铝榴石）

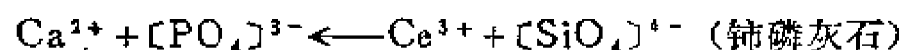

$2Ca^{2+} \longleftarrow Na^{+}+Ce^{3+}$（铈钙钛矿、绿硅铈钛矿）


$Ca^{2+}+Nb^{5+} \longleftarrow Ce^{3+}+Ti^{4+}$（烧绿石）


$Ca^{2+}+Ti^{4+} \longleftarrow Y^{3+}+Al^{3+}$（褐帘石、硅铍钇矿）


$Ca^{2+}+2F^{-} \longleftarrow Y^{3+}+O^{2-}+F^{-}$（钇萤石）


$Ca^{2+}+B^{3+} \longleftarrow Y^{3+}+Be^{2+}$（硅铍钇矿、硅硼钙铁矿）


$Ca^{2+}+[PO_4]^{3-} \longleftarrow Ce^{3+}+[SiO_4]^{4-}$（铈磷灰石）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表5　稀土元素在门氏元素周期系中的位置(黑体字为稀土元素)

IA	ⅡA	ⅢB	ⅣB	VB	ⅥB	ⅦB	Ⅷ			IB	ⅡB	ⅢA	ⅣA	VA	ⅥA	ⅦA	O
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89~ 103															

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 AC	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

除了类质同象置换方式外，“内潜同晶”作用（一个元素进入某一晶格后，它又可促使另一个地化性质与其相近的元素进入该晶格中）在REE矿物中比较发育。例如在综合性REE矿物中，16个REE含量虽然不高，但其间却有严格的比例，就是内潜同晶作用的结果。此外，在独居石中只有当含较多的钍时才能富含铀，也是这一作用的表现。

稀土元素属于过渡类元素，但紧靠金属元素类，事实上稀土元素的金属性是很强的。稀土元素又是典型的亲石或亲氧元素，在自然界多呈氧化物或硅酸盐、磷酸盐、碳酸盐、氟碳酸盐等形式存在，而极少以硫酸盐或硫化物的形式出现。

因稀土元素与氧和氟的电负性相差很大（约为400），故REE主要以离子键形式存在，其次为共价键。当溶液的碱度增高，且有F^-、CO_3^{2-}、HCO_3^-、SO_4^{2-}、PO_4^{3-}等存在时，易于呈络合物的形式迁移。

稀土元素具有很独特的地球化学行为，在岩石中的原始丰度，分布的形式、在地质作用过程中分散或富集的规律、迁移的特性等等皆由其原子结构和性质所决定。

稀土元素原子结构的特点是原子序数大与电子层结构独特。上述特性决定了稀土元素（特别是原子序数为奇数者）在自然界中丰度较低、各个稀土元素的地化性质很相似以及其性质随原子序数增大而有规律地变化。

原子核大，原子吸收慢中子能力特强并转变为其它元素，这些是稀土元素在宇宙中丰度低的原因。

在稀土元素中，偶数镧系元素和钇在自然界分布较广。它们有几种稳定同位素，其中含有中子数为82和核子数为偶数的同位素（Ce、Nd、Sm），其键能最高，为最稳定的一组核子，它们在自然界分布最广（表6、7）。而奇数镧系元素仅有一种稳定的同位素。其核子数总是奇数（N+Z），因而在自然界分布较少（仅La为例外）。这说明构成稀土元素的一组核子的稳定性是其原子的质子、中子，可能还有电子的复杂结合的函数。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

由于镧系元素的质量数大，相应的原子比重也大，从这一点

表6　　稀土元素天然同位素的丰度（ppm）

元素	Z	N	丰度	元素	Z	N	丰度	元素	Z	N	丰度
Y	39	50	30.1	Sm	62	82	0.22	Dy	66	90	0.001
La	57	81	0.03			85	1.04			92	0.001
		82	34.8			86	0.78			94	0.113
Ce	58	78	0.11			87	0.95			95	0.93
		80	0.17			88	0.52			96	1.25
		82	62.50			90	1.84			97	1.22
		84	7.80			92	1.55			98	1.38
Pr	59	82	9.1	Eu	63	88	0.77	Ho	67	98	2.1
Nd	60	82	9.4			90	0.83	Er	68	94	0.001
		83	4.4	Gd	64	88	0.01			96	0.05
		84	8.7			90	0.15			98	0.94
		85	3.0			91	0.97			99	0.64
		86	6.3			92	1.35			100	0.76
		88	2.1			93	1.04			102	0.42
		90	2.0			94	1.64	Tm	69	100	0.60
						96	1.44	Yb	70	98	0.01
				Tb	65	94	1.2			100	0.09
										101	0.44
										102	0.68
										103	0.50
										104	0.98
										106	0.39
								Lu	71	104	0.50

注：①Z——原子序数；②N——中子数；③除Lu104的丰度据L.H.阿伦斯，其余皆根据E.阿列克谢耶夫[8]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

考虑，它们应富集于地球的深部地圈中。但由于离子半径等内部因素抵消了其重力影响，而使稀土元素与大量的轻元素（如Si、Al、Na等）一起被带至地球的浅部或表层。

原子量最小的Y与其他镧系元素分离时，稀土元素的重力性质起了很大的作用。根据柯尔任斯基的交代理论，组分的活动性

表7　稀土同位素的自然丰度（原子%）与半衰期（年）

稀土同位素	丰度	半衰期	稀土同位素	丰度	半衰期	稀土同位素	丰度	半衰期
La^{138}	0.089	1.05×10^{11}	Sm^{150}	7.38		Dy^{163}	24.97	
La^{139}	99.91		Sm^{152}	26.74		Dy^{164}	28.18	
Ce^{136}	0.193		Sm^{154}	22.75		Ho^{165}	100	
Ce^{138}	0.250		Eu^{151}	47.82		Er^{162}	0.136	
Ce^{140}	88.48		Eu^{153}	52.18		Er^{164}	1.56	
Ce^{142}	11.07	$>5\times10^{16}$	Gd^{152}	0.20	1.1×10^{14}	Er^{166}	33.41	
Pr^{141}	100		Gd^{154}	2.15		Er^{167}	22.94	
Nd^{142}	27.17		Gd^{155}	14.73		Er^{168}	27.07	
Nd^{143}	12.20		Gd^{156}	20.47		Er^{170}	14.88	
Nd^{144}	23.79	2.1×10^{15}	Gd^{157}	15.68		Tm^{169}	100	
Nd^{145}	8.29		Gd^{158}	24.87		Yb^{168}	0.135	
Nd^{146}	17.18		Gd^{160}	21.90		Yb^{170}	3.03	
Nd^{148}	5.748		Tb^{159}	100		Yb^{171}	14.31	
Nd^{150}	5.625		Dy^{156}	0.052	2×10^{14}	Yb^{172}	21.82	
Sm^{144}	3.075		Dy^{158}	0.090		Yb^{173}	16.13	
Sm^{147}	15.00	1.06×10^{11}	Dy^{160}	2.29		Yb^{174}	31.84	
Sm^{148}	11.24	8×10^{15}	Dy^{161}	18.88		Yb^{176}	12.73	
Sm^{149}	13.82	$>1\times10^{16}$	Dy^{162}	25.53		Lu^{175}	97.41	
						Lu^{176}	2.59	2.6×10^{10}

注：此表据P.亨德森，1984[2]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

在很大程度上取决于离子的质量。因此在交代作用过程中Y的活动性必然增大。

镧系元素原子的电子构型可用以下通式表示：$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{0\sim14} 5s^2 5p^6 5d^{0\sim1} 6s^2$（见表8、9）。可以看出随着原子序数增加，所增加的电子主要排布在$4f$亚层上，而其它各层的结构基本保持不变。这是决定稀土元素一系列地球化学特征的重要原因。

电子层数和最外电子层所含电子数目保持不变决定镧系元素的原子大小相似（从La到Lu原子半径为1.877～1.735Å，离子半径为1.061～0.848Å）。而随着原子序数增加，镧系元素的原子半径不但没有增大反而稍有减小，这就是所谓的"镧系收缩"，这是由于随着原子序数增大，所增加的电子充填于较内层（$4f$亚层），使电子和原子核之间的吸引力不断增加，并且压缩原子而造成的特殊现象。

尽管稀土元素的原子量变化范围较大（88.906～174.97），但"镧系收缩"的结果使稀土元素之间的晶体化学性质十分相似，如离子半径、离子电位等参数相近（表10、11），这是它们在自然界密切共生的主要原因之一。

两个最外壳层（O和P层）的电子结构相同，决定镧系元素的离子形式一致，在自然界与其它元素作用时，稀土元素的原子最容易失去两个最外层（$5d$和$6s$亚层）上结合较弱的电子，而呈现其特征的3价离子形式。因为在一般情况下仅La、Ce、Gd和Lu具有第三个（$5d$）电子（见表8、10），其它稀土元素的三级电离是在电子从$4f$亚层预先转到$5d$亚层后实现的。而稀土元素呈2价或4价的较少见，这是稀土元素具有共同地球化学行为的另一主要原因。

尽管稀土元素的原子结构、化学与晶体化学性质很相似，但各个稀土元素之间仍然存在一定的差异（见表10、11），这是稀土元素在自然界发生分馏的内因。各种稀土元素之间的差异性可归纳为以下五方面：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表8　　钪与稀土元素原子的电子排布

原子序数	元素符号	电子层 K	L		M			N				O				P
		电子亚层 1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2								
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2				
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1		2
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2
69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表3　　稀土元素的基态电子构型

原子序数	元素	电子构型 0	电子构型 +1	电子构型 +2	电子构型 +3
57	La	[Xe]$5d^1 6s^2$	[Xe]$5d^2$	[Xe]$5d^1$	[Xe]$4f^0$
58	Ce	[Xe]$4f^1 5d^1 6s^2$	[Xe]$4f^1 5d^1 6s^1$	[Xe]$4f^2$	[Xe]$4f^1$
59	Pr	[Xe]$4f^3 6s^2$	[Xe]$4f^3 6s^1$	[Xe]$4f^3$	[Xe]$4f^2$
60	Nd	[Xe]$4f^4 6s^2$	[Xe]$4f^4 6s^1$	[Xe]$4f^4$	[Xe]$4f^3$
61	Pm	[Xe]$4f^5 6s^2$	[Xe]$4f^5 6s^1$	[Xe]$4f^5$	[Xe]$4f^4$
62	Sm	[Xe]$4f^6 6s^2$	[Xe]$4f^6 6s^1$	[Xe]$4f^6$	[Xe]$4f^5$
63	Eu	[Xe]$4f^7 6s^2$	[Xe]$4f^7 6s^1$	[Xe]$4f^7$	[Xe]$4f^6$
64	Gd	[Xe]$4f^7 5d^1 6s^2$	[Xe]$4f^7 5d^1 6s^1$	[Xe]$4f^7 5d^1$	[Xe]$4f^7$
65	Tb	[Xe]$4f^9 6s^2$	[Xe]$4f^9 6s^1$	[Xe]$4f^9$	[Xe]$4f^8$
66	Dy	[Xe]$4f^{10} 6s^2$	[Xe]$4f^{10} 6s^1$	[Xe]$4f^{10}$	[Xe]$4f^9$
67	Ho	[Xe]$4f^{11} 6s^2$	[Xe]$4f^{11} 6s^1$	[Xe]$4f^{11}$	[Xe]$4f^{10}$
68	Er	[Xe]$4f^{12} 6s^2$	[Xe]$4f^{12} 6s^1$	[Xe]$4f^{12}$	[Xe]$4f^{11}$
69	Tm	[Xe]$4f^{13} 6s^2$	[Xe]$4f^{13} 6s^1$	[Xe]$4f^{13}$	[Xe]$4f^{12}$
70	Yb	[Xe]$4f^{14} 6s^2$	[Xe]$4f^{14} 6s^1$	[Xe]$4f^{14}$	[Xe]$4f^{13}$
71	Lu	[Xe]$4f^{14} 5d^1 6s^2$	[Xe]$4f^{14} 6s^2$	[Xe]$4f^{14} 6s^1$	[Xe]$4f^{14}$
39	Y	[Kr]$4d^1 5s^2$	[Kr]$4d^2$	[Kr]$4d^1$	[Kr]$4d^0$

注：[Xe]＝氙的电子构型：$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$，[Kr]＝氪的电子构型：$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表10 稀土元素与钪的地球化学参数

原子序数	元素符号	电子层结构	常见价态	离子半径(Å)	配位数	能量系数	价能量系数	电负性	离子电位	电离势	地壳中的原子丰度	地壳中的重量克拉克	在自然界的同位素
21	Sc	$3d^14s^2$	+3	0.732	6	1.30	1.43	1.3	4.10	6.56	49	5×10^{-4}	^{45}Sc
39	Y	$4d^15s^2$	+3	0.893	6	4.13	1.38	1.2	3.36	6.38	37	2.8×10^{-3}	^{89}Y
57	La	$4f^05d^16s^2$	+1 +3	1.39 1.061	6.8	0.43 4.01	0.43 1.34	1.2	2.83	5.61	22	1.8×10^{-3}	$^{138、139}$La
58	Ce	$4f^15d^16s^2$	+3 +4	1.034 0.92	6.8 6	4.02 7.30	1.84 1.83	1.2	2.90 4.35	6.91	43	4.6×10^{-3}	$^{136、138、140、142}$Ce
59	Pr	$4f^35d^06s^2$	+3 +4	1.013 0.90	6.8 6	4.04 7.33	1.36 1.83	1.2	2.96 4.44	5.76	5.8	5.5×10^{-4}	^{141}Pr
60	Nd	$4f^45d^06s^2$	+4 +3	0.995	6 6.8	4.05	1.35	1.3	3.02	6.31	19	2.4×10^{-3}	$^{142、143、144、145、146、148、150}$Nd
61	Pm	$4f^55d^06s^2$	+3	0.979	6.8	4.06	1.35	1.3	3.06			4.5×10^{-19}	^{145}Pm
62	Sm	$4f^65d^06s^2$	+2 +3	0.964	6.8	4.08	1.36	1.3	3.11	5.6	4.0	6.5×10^{-4}	$^{144、147、148、149、150、152、154}$Sm
63	Eu	$4f^75d^06s^2$	+2 +3	1.09 0.950	8.10 6.8	1.78 4.09	0.89 1.36	1.2	1.83 3.16	5.67	0.79	1.1×10^{-4}	$^{151、153}$Eu
64	Gd	$4f^75d^16s^2$	+2 +3	0.938	8 6.8	4.00	1.36	1.3	3.20	6.16	3.4	6.4×10^{-4}	$^{152、154、155、156、157、158、160}$Gd
65	Tb	$4f^95d^06s^2$	+3 +4	0.923 0.84	6.8 6	4.11 7.43	1.37 1.86	1.3	3.25 4.76	6.74	0.57	9×10^{-5}	^{159}Tb
66	Dy	$4f^{10}5d^06s^2$	+3	0.908	6.8	4.12	1.37	1.3	3.30	6.82	1.8	4.5×10^{-4}	$^{156、158、160、161、162、163、164}$Dy
67	Ho	$4f^{11}5d^06s^2$	+3	0.894	6.8	4.13	1.38	1.3	3.36		0.73	1.2×10^{-4}	^{165}Ho
68	Er	$4f^{12}5d^06s^2$	+3	0.881	6	4.14	1.38	1.3	3.41		1.7	2.5×10^{-4}	$^{162、164、166、167、168、170}$Er
69	Tm	$4f^{13}5d^06s^2$	+3	0.869	6	4.15	1.38	1.3	3.45		0.28	2×10^{-4}	^{169}Tm
70	Yb	$4f^{14}5d^06s^2$	+2 +3	0.93 0.858	6.8 6.	1.82 4.16	0.91 1.39	1.2	2.15 3.50	6.2	1.7	3×10^{-4}	$^{168、170、171、172、173、174、176}$Yb
71	Lu	$4f^{14}5d^16s^2$	+2 +3	0.848	6 6	4.17	1.39	1.3	3.54	6.15	0.29	7.5×10^{-4}	$^{175、176}$Lu

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表11　稀土及某些元素离子的配位半径值

离子	不同配位数时的半径值(Å)								
	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ	Ⅸ	Ⅹ	Ⅺ	Ⅻ
La^{3+}			1.032	1.10	1.160	1.216	1.27		1.36
Ce^{3+}			1.01	1.07	1.143	1.196	.26		1.34
Ce^{4+}			0.87		0.97		1.07		1.14
Pr^{3+}			0.99		1.126	1.179			
Pr^{4+}			0.85		0.96				
Nd^{2+}					1.29	1.35			
Nd^{3+}			0.983		1.109	1.163			1.27
Sm^{2+}				1.22	1.27	1.32			
Sm^{3+}			0.958	1.02	1.079	1.132			1.24
Eu^{2+}			1.17	1.20	1.25	1.30	1.35		
Eu^{3+}			0.947	1.01	1.066	1.120			
Gd^{3+}			0.938	1.00	1.053	1.107			
Tb^{3+}			0.923	0.98	1.040	1.095			
Tb^{4+}			0.76		0.88				
Dy^{2+}			1.07	1.13	1.19				
Dy^{3+}			0.912	0.97	1.027	1.083			
Ho^{3+}			0.901		1.015	1.072	1.12		
Er^{3+}			0.890	0.945	1.004	1.062			
Tm^{2+}			1.03	1.09					
Tm^{3+}			0.880		0.994	1.052			
Yb^{2+}			1.02	1.08	1.14				
Yb^{3+}			0.868	0.925	0.985	1.042			
Lu^{3+}			0.861		0.977	1.032			
Y^{3+}			0.900	0.96	1.019	1.075			
Na^{+}	0.99	1.00	1.02	1.12	1.18	1.24			1.39
Ca^{2+}			1.00	1.06	1.12	1.18	1.23		1.34
Sr^{2+}			1.18	1.21	1.26	1.31	1.36		1.44
Mn^{2+}	(0.66)	(0.75)	(0.830)	(0.90)	0.96				
Pb^{2+}	0.98		1.19	1.23	1.29	1.35	1.40	1.45	1.49
Th^{4+}			0.94		1.05	1.09	1.13	1.18	1.21
U^{4+}			0.89	0.95	1.00	1.05			1.17

注：圆括号内为高自旋态时的数值。此表据香农，1976[9]。

1.晶体化学性质的差异。各种稀土元素的离子半径、离子电位等有差别，从而决定其类质同象及物质迁移的能力各不相同。

2.元素碱性的不同。由于电负性低，稀土元素具有明显的碱性。按其碱度，稀土元素氢氧化物的碱性介于$Mg(OH)_2$和$Al(OH)_3$之间，并与碱土金属的氢氧化物最接近。但由于离子电位的不同，各种稀土元素的碱性有别，总的来说，随着离子半径的减小，稀土元素的碱性逐渐降低，其序列为：La→Ce→Pr

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

→Nd→Sm→Eu→Gd→Tb→Dy→Ho→Y→Er→Tm→Yb→Lu。各种稀土元素氢氧化物溶解与沉淀的 pH 值也按此顺序降低，这就决定了其迁移能力与沉淀顺序不同。

3.元素电价的差别。稀土元素除主要呈 3 价外，还可呈 4 价与 2 价离子的形式存在。4 价（如Ce^{4+}、Pr^{4+}、Tb^{4+}）的特点是离子半径小，离子电位高，具有两性特征。而 2 价（如Sm^{2+}、Eu^{2+}、Yb^{2+}）的离子半径大，离子电位低，具强碱性(图4、5)。很明显，它们易与 3 价稀土离子发生分离。

4.形成络合物的能力不同。各种稀土元素形成络合物的能力按下列顺序递增：



La→Ce→…Gd…→Y→Lu→Sc→Al。

可见ΣY形成络合物的能力远大于ΣCe，故ΣY 在自然界的迁移

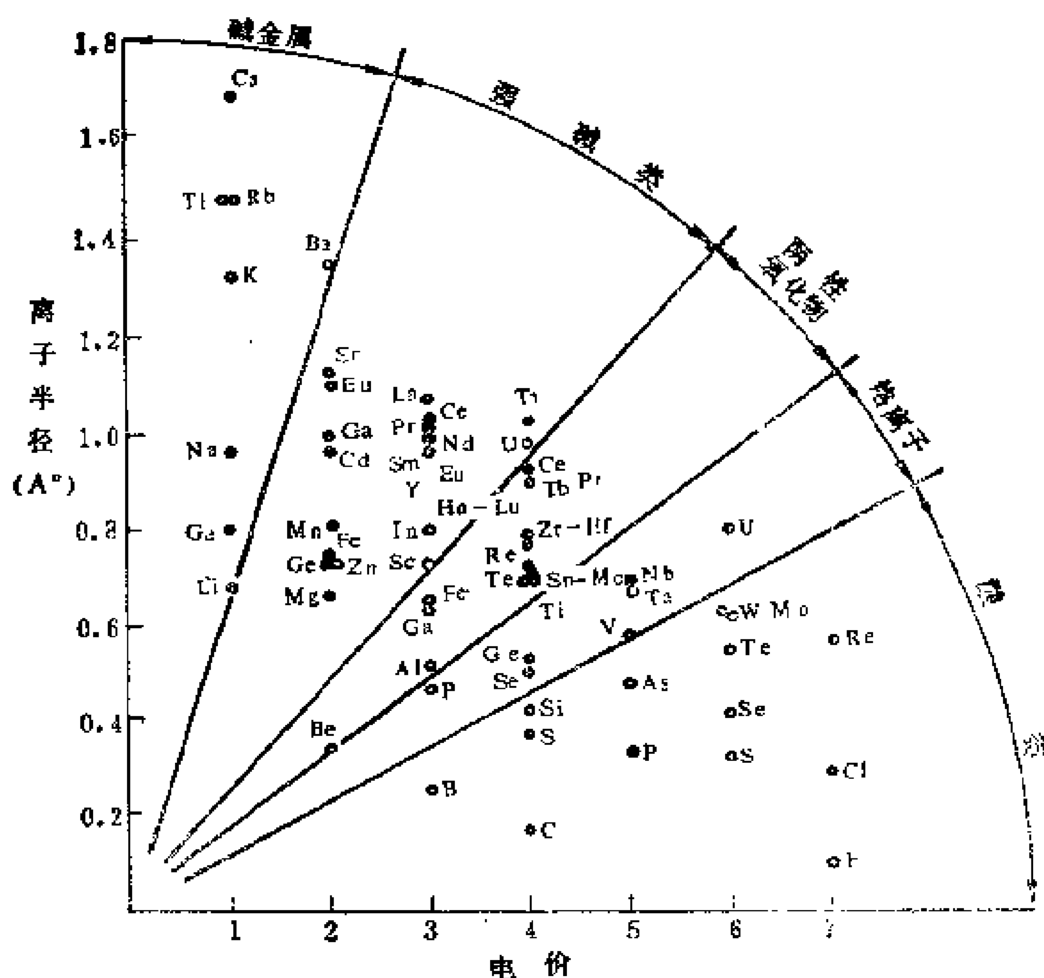


图4　元素的离子电位与化学性质的关系

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

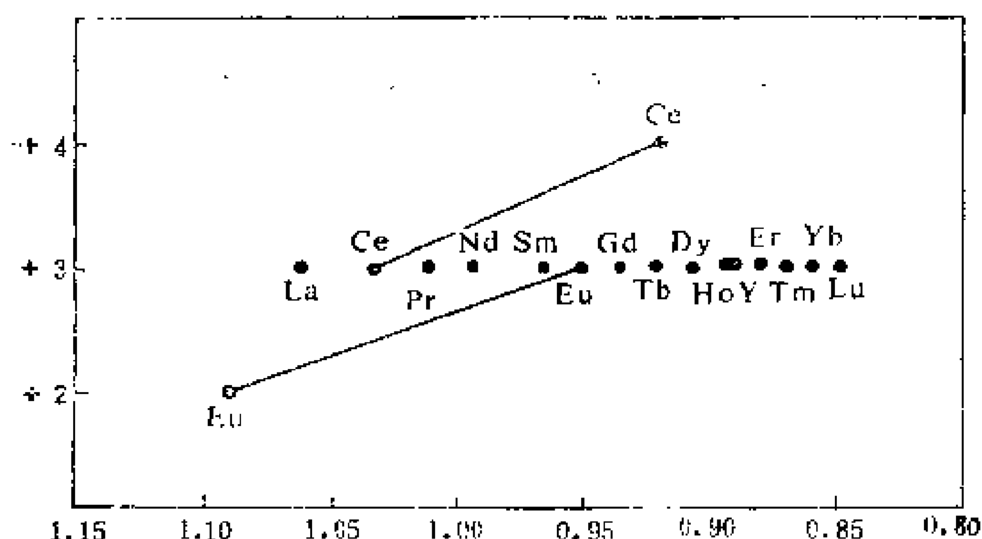
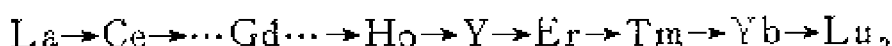


图5 REE的离子半径与电荷的关系
（纵坐标为电荷数，横坐标为离子半径值（Å））

能力较ΣCe强。

5.元素的离子吸附能❶有别。所谓吸附能可理解为离子吸附的强度。根据库仑定律，正负电荷间的作用力与其电量的乘积成正比，故高价阳离子较低价阳离子容易被吸附。当电价相同时，离子吸附能则随其原子量的增加而增强。又根据库仑定律，正负电荷间的作用力还与其间距离的平方成反比，就RE^{3+}而言，离子半径小的REE比离子半径大者容易被吸附。因此，RE^{3+}离子的吸附能应按下列顺序递增：



La→Ce→…Gd…→Ho→Y→Er→Tm→Yb→Lu。

但存在于水中电介质的离子均要受到水合作用[62]。在电荷相同的条件下，离子半径的大小首先影响水合作用程度的强弱。离子半径愈大，离子表面积愈大，离子吸引水粒子的能力愈小；反之，离子半径愈小，离子表面积愈小，离子吸引水粒子的能力愈强，其水合作用就愈强。REE非水合离子半径从La→Lu逐渐减小，但水合离子半径则从La→Lu逐渐增大。而水合离子半径愈大，从其重心到表面的距离就越大，其被胶体粒子的吸引力就

❶准确地说，应称为离子的被吸附能。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

愈弱，故水合REE离子的吸附能按下列顺序递增：



由于上述各种差异性，稀土元素在自然界外部条件发生改变时会发生分离（或分馏）。反之，可根据地质体中稀土的组成特点来解释岩石的成因与成岩成矿的物理化学条件，这是用稀土元素作为地球化学指示剂的理论依据。

二、稀土元素的矿物学特征

由于各种稀土元素的原子结构与晶体化学性质十分相似，而在自然界“形影不离”地相伴产出。一般情况下，在各类岩石矿物中，只要发现某种稀土元素，则其它成员也都存在，而人们还未发现某种稀土元素与大多数稀土成员相脱离的现象。目前已知稀土元素可加入到250种以上的矿物中。在大多数成岩作用中，稀土元素常作为痕量元素加入各种造岩矿物，含 ΣREE 大于30%的矿物约有70种，它们可看成是稀土元素的主要独立矿物，但能够被工业利用的只有十多种，它们可称为稀土元素的工业矿物。根据矿物中含稀土总量的多少可将所有含稀土矿物分为以下三类：

1.含 ΣREE<1%的矿物约有50种，其中包括许多常见的造岩矿物，在各种矿物中稀土含量的多寡可由这些矿物的稀土分配系数值（表74～80）看出。其稀土分布型式（无论轻稀土或重稀土）均变化较大。

2.含 ΣREE>1%的矿物约有200种，从这些矿物中含稀土的情况可了解稀土元素分配的趋势。

3.含 ΣREE>20%的矿物约有100多种，含 ΣREE>30%的矿物约有70种，它们是稀土的独立矿物或主要独立矿物。表12所列的矿物大多属于此类。可以看出，稀土的独立矿物主要是硅酸盐与氧化物，其次为磷酸盐、碳酸盐、氟碳酸盐、氟化物以及砷酸盐等。稀土元素的工业矿物主要是独居石、氟碳铈矿、氟碳钙铈矿、烧绿石、磷钇矿、氟碳钙钇矿以及硅铍钇矿、褐钇铌矿、铌钇矿、钇易解石、黑稀金矿与铈铌钙钛矿等。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表12

矿物名称（英文名称）	化学成分式	晶系	RE_2O_3(%)
易解石（Aeschynite）	$(Ce, Ca, Fe, Th)(Ti, Nb)_2(O, OH)_6$	斜方（变生），与铌易解石、钇易解石成系列	25～29
砷钇铜石（Agardite）	$(Y, Ca)Cu_6(AsO_4)_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$	六方	9
氟硅钙钠石（Agrellite）	$NaCa_2Si_4O_{10}F$	三斜	3.8
褐帘石（Allanite）	$(Ce, Ca, Y)_2(Al, Fe^{3+})_3(SiO_4)_3(OH)$	单斜	18～29
碳锶铈矿（Ancylite）	$SrCe(CO_3)_4(OH) \cdot H_2O$	斜方	46.3～49
磷灰石（Apatite）	$Ca_5(PO_4)_3F$	六方	0.2～1.8
硅碱钙钇石（Ashcroftine）	$KNaCaY_2Si_6O_{12}(OH)_{10} \cdot 4H_2O$	四方	
氟碳铈矿（Bastnaesite）	$(Ce, La)(CO_3)F$	六方，与羟碳铈矿成系列	57～76.8
氟碳镧矿（La-Bastnaesite）	$(La, Ce)(CO_3)F$	六方	
氟碳钇矿（Y-Bastnaesite）	$(Y, Ce)(CO_3)F$	六方	
锶铈磷灰石（Belovite）	$(Sr, Ce, Na, Ca)_5(PO_4)_3(OH)$	六方	21～24
硼铈钙石（Braitschite）	$(Ca, Na_2)_7(Ce, La)_2B_{22}O_{43} \cdot 7H_2O$	六方	20
钛铀矿（Brannerite）	$(U, Ca, Fe, Y, Th)_3Ti_5O_{16}$	单斜（变生），与斜方钛铀矿呈同质二象，与钛钍矿成系列	11.6

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表12

矿物名称（英文名称）	化学成分式	晶系	RE_2O_3(%)
铈硅磷灰石（Britholite）	$(Ce, Ca)_5(SiO_4, PO_4)_3(OH, F)$	六方	54.5～60.5
水磷钙钍石（Brockite）	$(Ca, Th, Ce)(PO_4)\cdot H_2O$	六方	8
黄碳锶钠石（Burbankite）	$(Na, Ca, Sr, Ba, Ce)_6(CO_3)_5$	六方	9.5～15.1
水碳镧铈石（Calkinsite）	$(Ce, La)_2(CO_3)_3\cdot 4H_2O$	斜方	54.4
硼硅钡钇矿（Cappelenite）	$(Ba, Ca, Na)(Y, La)_6B_6Si_3(O, OH)_{27}$	六方	56.8
碳铈钠石（Carbocernaite）	$(Ca, Ce, Na, Sr)CO_3$	斜方	22～26.1
碳硅钙钇石（Caysichite）	$(Y, Ca)_4Si_4O_{10}(CO_3)_3\cdot 4H_2O$	斜方	36.2
方铈石（Cerianite）	$(Ce^{4+}, Th)O_2$	等轴	84.5
硅铈石（Cerite）	$(Ce, Ca)_9(Mg, Fe^{2+})Si_7(O, OH, F)_{28}$	二方	70～73.5
铈钨华（Cerotungstite）	$Ce, W_2O_6(OH)_3$	单斜	24.1
砷钇矿（Chernovite）	$(Y, Dy, Er)AsO_4$	四方，与磷钇矿成系列	52～54.2
硅钛铈钇矿（Chevkinite）	$(Ca, Ce, Th)_4(Fe^{2+}, Mg)_2(Ti, Fe^{3+})_3Si_4O_{22}$	单斜，与珀硅钛铈铁矿呈同质二象	36～41
水氟钙钇矾（Chukhrovite）	$Ca_3(Y, Ce)Al_2(SO_4)F_{13}\cdot 10H_2O$	等轴	18
水氟钙铈矾（Ce-chukhrovite）	$Ca_3(Ce, Y)Al_2(SO_4)F_{13}\cdot 10H_2O$	等轴	
水磷钇矿（Churchite）	$YPO_4\cdot 2H_2O$	单斜	51

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表12

矿物名称（英文名称）	化学成分式	晶系	RE_2O_3(%)
氟碳钡铈矿 · Cordylite)	$Ba(Ce,La)_2(CO_3)_3F_2$	六方	49.4
镧锶钛铁矿（Crichtonite）	$(Sr,La,Ce,Y)(Ti,Fe^{3+},Mn)_{21}O_{38}$	三方	20.7
（镧铈钛铁矿（Davidite）	$(La,Ce)(Y,U,Fe^{2+})(Ti,Fe^{3+})_{20}(O,OH)_{38}$	三方（变生）	6.7~17.3
碳钇锶石（Donnayite）	$Sr_3NaCaY(CO_3)_6 \cdot 3H_2O$	三斜，假六方	15.4
铌钙钛矿（Dysanalyte）	$(Ca,Ce,Na)(Ti,Nb,Ta)O_3$	等轴	2.8
异性石（Eudialyte）	$Na_4(Ca,Ce,Fe)_2ZrSi_8O_{22}(OH,Cl)_2$	三方	1.48
黑稀金矿（Euxenite）	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$	斜方（变生）	30
碳铈钙钡石（Ewaldite）	$Ba(Ca,Y,Na,Ce)(CO_3)_2$	六方	7.7
褐钇铌矿（Fergusonite）	$(Y,Er)(Nb,Ta)O_4$	四方（变生），与黄钇钽矿呈系列，与β褐钇铌矿呈同质二象	36~42
褐铈铌矿（Ce-Fergusonite）	$(Ce,La)NbO_4$	四方	46.9
铌钙矿（Fersmite）	$(Ca,Ce,Na)(Nb,Ta,Ti)_2(O,OH,F)_6$	斜方	4~15.9
磷铈铝石（Florencite）	$CeAl_3(PO_4)_2(OH)_6$	三方	17.6~31.7
磷镧铝石（La-Florencite）	$(La,Ce)Al_3(PO_4)_2(OH)_6$	三方	
磷钕铝石（Nd-Florencite）	$(Nd,Ce)Al_3(PO_4)_2(OH)_6$	三方	

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表12

矿物名称（英文名称）	化 学 成 分 式	晶 系	RE_2O_3(%)
氟铈矿（Fluocerite）	$(Ce, La)F_3$	六方	83.2
氟镧矿（La-Fluo Cerite）	$(La, Ce)F_3$	六方	82.6
黄钇钽矿（Formanite）	$(Y, Er)(Ta, Nb)O_4$	四方（变生），与褐钇铌矿成系列	33.0
硅铍钇矿（Gadolinite）	$Y_2Fe^{2+}Be_2Si_2O_{10}$	单斜	45.8～50.5
硅铍铈矿（Ce-Gadolinite）	$(Ce, La, Nd, Y)_2Fe^{2+}Be_2Si_2O_{10}$	单斜	52.3～54.5
氟钙钠钇石（Gagarinite）	$Na\ Ca\ Y(F,Cl)_6$	六方	54.0～56.8
硼硅钇钙石（Hellandite）	$(Ca, Y)_4(Al, Fe^{3+})Si_4B_4O_{22}(OH)_4$	单斜	35～40
黑铝钙石（Hibonite）	$(Ca, Ce)(Al, Ti, Mg)_{12}O_{19}$	六方	3.5
黄河矿（Huanghoite）	$BaCe(CO_3)_2F$	六方	37～40
羟硅钇石（Iimoriite）	$Y_5(SiO_4)_3(OH)_3$	三斜	
硅铈铌钡矿（Ilimaussite）	$Ba_2Na_4CeFeNb_2Si_8O_{28}\cdot 5H_2O$	六方	10.6
伊硅钠钛石（Ilmajokite）	$(Na, Ce, Ba)_2TiSi_3O_5(OH)_{10}\cdot nH_2O$	单斜	
伊拉克石（Iraqite）	$(K, La, Ce, Th)(Ca, Na, La)_2Si_8O_{20}$	六方	15.1
硅钠钡钛石（Joaquinite）	$Ba_2NaCe_2Fe^{2+}(Ti, Nb)_2Si_8O_{26}(OH, F)\cdot H_2O$	单斜	11～22
碳硅铈钙石（Kainosite）	$Ca_2(Ce, Y)_2Si_4O_{12}(CO_3)\cdot H_2O$	斜方	

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表12

矿物名称（英文名称）	化 学 成 分 式	晶　系	RE_2O_3(%)
水硅钛铈矿（Karnasurtite）	$(Ce, La, Th)(Ti, Nb)(Al, Fe^{3+})(Si, P)_2O_7(OH)_4 \cdot 3H_2O$	六方(？)	16～18
钇榍石（Keilhauite）	$(Ca, Y, Ce)(Ti, Al, Fe^{3+})SiO_5$	单斜	12.1
硅镱石（Keivyite）	$Yb_2Si_2O_7$	单斜	76.4
铈钙钛矿（Knopite）	$(Ca, Ce)TiO_3$	等轴	7.99
碳镧石（Lanthanite）	$(La, Ce)_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$	斜方	53.9
碳钕石（Nd-Lanthanite）	$(Nd, La)_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$	斜方	54
硅钛铈钠石（Laplandite）	$Na_4CeTiPSi_7O_{22} \cdot 5H_2O$	斜方	16.8
铈铌钙钛矿（Loparite）	$(Ce, Na, Ca)_2(Ti, Nb)_2O_6$	斜方（？）假等轴	28.7～34.6
钛铈钙矿（Loveringite）	$(Ca, Ce)(Ti, Fe^{3+}, Cr, Mg)_{21}O_{38}$	三方（变生）	6
碳钇钡石（Mckelveyite）	$Ba_3Na(Ca, U)Y(CO_3)_6 \cdot 3H_2O$	三斜	11
黑稀土矿（Melanocerite）	$(Ce, Ca)_5(Si, B)_3O_{12}(OH, F) \cdot nH_2O$	六方（变生）	43.5
独居石（Monazite）	$(Ce, La, Nd, Th)PO_4$	单斜	43.2～70.9
镧独居石（La-Monazite）	$(La, Ce, Nd)PO_4$	单斜	
层硅铈钛矿（Mosandrite）	$(Na, Ca, Ce)_3Ti(SiO_4)_2F$	单斜（变生）	22
硅钠锶镧石（Nordite）	$(La, Ce)(Sr, Ca)Na_2(Na, Mn)(Zn, Mg)Si_6O_{17}$	斜方	20～21

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表12

矿物名称（英文名称）	化学成分式	晶系	RE_2O_3(%)
氟硼硅钇钠石（Okanoganite）	$(Na, Ca)_3(Y, Ce, Nd, La)_{12}Si_6B_2O_{27}F_{14}$	三方	64.8
氟碳钙铈矿（Parisite）	$(Ce, La)_2Ca(CO_3)_3F_2$	六方	54.6~62.9
珀硅钛铈铁矿（Perrierite）	$(Ca, Ce, Th)_4(Mg, Fe^{2+})_2(Ti, Fe^{3+})_3Si_4O_{22}$	单斜，与硅钛铈矿呈同质二象	40.1
磷硅铈钠石（Phosinaite）	$H_2Na_3(Ca, Ce)(SiO_4)(PO_4)$	斜方	13
复稀金矿（Polycrase）	$(Y, Ca, Ce, U, Th)(Ti, Nb, Ta)_2O_6$	斜方（变生）	29.3~33.4
铌钙钛钙矿（Polymignite）	$(Ca, Fe, Y, Ce)(Nb, Ti, Ta, Zr)O_4$	斜方（变生）	13
钇易解石（Priorite）	$(Y, Ca, Fe, Th)(Ti, Nb)_2(O, OH)_6$	斜方（变生）	21.4~36.5
烧绿石（Pyrochlore）	$(Na, Ca, Ce)_2Nb_2O_6(OH, F)$	等轴	0.7~4.8
羟砷钇锰矿（Retzian）	$Mn_2Y(AsO_4)(OH)_4$	斜方	10.3
水磷铈矿（Rhabdophane）	$(Ce, La)PO_4 \cdot H_2O$	六方	60
水磷镧矿（La-Rhabdophane）	$(La, Ce)PO_4 \cdot H_2O$	六方	60
氟碳钙铈矿（Röntgenite）	$(Ce, La)_2Ca_3(CO_3)_5F_3$	六方	
碳铈镁石（Sahamalite）	$(Mg, Fe^{2+})(Ce, La)_2(CO_3)_4$	单斜	59.3
铌钇矿（Samarskite）	$(Y, Ce, U, Ca, Pb)(Nb, Ta, Ti, Sn)_2O_6$	单斜（变生）	14.4~23
磷硅铝钇钙石（Saryarkite）	$Ca(Y, Th)Al_5(SiO_4)_2(PO_4, SO_4)_2(OH)_7 \cdot 6H_2O$	六方	11

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表12

矿物名称（英文名称）	化 学 成 分 式	晶　系	RE_2O_3(%)
硅铈钠石（Sazhinite）	$Na_5CeSi_6O_{15}\cdot 6H_2O$	斜方	21
钨锑贝塔石（Scheteligite）	$(Ca, Y, Sb, Mn)_2(Ti, Ta, Nb, W)_2O_6(O, OH)$	斜方（?）	6
硅铍稀土矿（Semenovite）	$(Ca, Ce, La, Na)_{10-12}(Fe^{2+}, Mn)(Si, Be)_{20}(O, OH, F)_{48}$	斜方	19
褐硅硼钇矿（Spencite）	$(Y, Ca, La, Fe)_5(Si, B, Al)_3(O, OH, F)_{13}$	六方（变生）	33.8
磷硅稀土矿（Steenstrupine）	$(Ce, La, Na, Mn)_6(Si, P)_6O_{18}(OH)$	六方	20～34
菱硼硅铈矿（Stillwellite）	$(Ce, La, Ca)BSiO_5$	三方	59.4
氟碳钙铈矿（Synchysite）	$(Ce, La)Ca(CO_3)_2F$	六方	51.8～52.2
氟碳钙钕矿（Nd-Synchysite）	$(Nd, La)Ca(CO_3)_2F$	六方	
氟碳钙钇矿（Y-Synchysite）	$(Y, Ce)Ca(CO_3)_2F$	六方	
钛钇矿（铁钇易解石）（Taiyite）	$(Y, Dy)(Ti, Nb)_2(O, OH)_6$	斜方	32.4
水碳钙钇石（Tengerite）	$CaY_3(CO_3)_4(OH)_3\cdot 3H_2O$	四方（?）	50
红钇石（Thalenite）	$Y_3Si_3O_{10}(OH)$（?）	单斜	57.1～66.8
钪钇石（Thortveitite）	$(Sc, Y)_2Si_2O_7$	单斜	<18
汤硅钇石（Tombarthite）	$Y_4(Si, H_4)_4O_{12-x}(OH)_{4+2x}$	单斜	
羟硅铈矿（Toernebohmite或Tornebohmite）	$(Ce, La)_3Si_2O_8(OH)$	六方	62.3

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表12

矿物名称（英文名称）	化学成分式	晶系	RE_2O_3(%)
宁静石（Tranquillityite）	$Fe^{2+}_2(Zr, Y)_2Ti_3Si_3O_{24}$	六方	<5.5
硼硅铈矿（Tritomite）	$(Ce, La, Y, Th)_5(Si, B)_3(O,OH, F)_{13}$(?)	三方（变生）	42~45
碳硅钛铈钠石（Tundrite）	$Na_3(Ce, La)_4(Ti, Nb)_2(SiO_4)_2(CO_3)_3O_4(OH)\cdot 2H_2O$	三斜	49.9
碳硅钛钕钠石（Nd-Tundrite）	$Na_3(Nd, La)_4(Ti,Nb)_2(SiO_4)_2(CO_3)_3O_4(OH)\cdot 2H_2O$	三斜	48.8
氟钇钙矿（Tveitite）	$Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$	单斜	
磷铈钠石（Vitusite）	$Na_3(Ce, La, Nd)(PO_4)_2$	斜方	40
磷钇矿（Xenotime）	YPO_4	四方，与磷钇矿成系列	57.8~67.8
兴安石（Xinganite）	$(Y, Yb)BeSiO_4(OH)$		54.6
镱兴安石（Yb-Xinganite）	$(Yb, Y)BeSiO_4(OH)$		
硅钍钇矿（Yttrialite）	$(Y, Th)_2Si_2O_7$	单斜	49.2~51.7
铈萤石（Yttrocerite）	$(Ca, Ce)F_2$	等轴	
钛钇钍矿（Yttrocrasite）	$(Y, Th, Ca, U)(Ti, Fe^{3+})_2(O, OH)_6$	斜方（变生）	28
钇萤石（Yttrofluorite）	$(Ca, Y)F_2$	等轴	[illegible]
钇钽铁矿（Yttrotantalite）	$(Y, U, Fe^{2+})(Ta, Nb)O_4$	斜方（变生）	16.9~ 8.2
钇钨华（Yttrotungstite）	$YW_2O_6(OH)_3$	单斜	20.7
中华铈矿（Zhonghuacerite）	$Ba_2Ce(CO_3)_3F$	三方	
锆石（Zircon）	$(Zr, Y)(Si, P)O_4$	四方	<17.7
钛锆钍矿（Zirkelite）	$(Ca, Th, Ce)Zr(Ti, Nb)_2O_7$	单斜	2.5

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

近十多年来，由于微粒微区矿物分析技术（电子探针）和X射线单晶结构分析技术（四圆衍射仪）的发展，已发现的REE矿物数量又有急剧的增长，新发现了象兴安石等一批矿物。在表生带中发现的REE矿物数量增多，如砷钇矿、砷铜钇铝矿、羟砷钇锰矿、水氟钙钇矾等。

稀土矿物的总特征是：1)缺少硫化物或罕见硫酸盐，这也说明稀土元素具强亲氧性；2)很多稀土矿物（尤其是复杂氧化物与硅酸盐）常呈似晶体化即变生状态，经加热处理后可以恢复结晶状态；3)有相当一部分稀土矿物为REE-Nb、Ta复合矿物；4)稀土的硅酸盐主要是岛状构造，而无层状、架状或链状构造；5)根据矿物中含ΣCe与ΣY的数量不同可划分为完全配分型与选择配分型及其亚类。总的说来，富ΣCe矿物常与碱性系列的岩石有关，而富ΣY矿物则常与酸性系列的岩石关联。

根据矿物中所含稀土元素的不同情况，戈尔德施密特(1924)曾将矿物中的稀土配分类型划分为(参见图6)：

(1)完全配分型。从La到Lu几乎都存在，而且ΣCe与ΣY之间没有很强的选择性。又可分为2个亚类：

1)磷灰石型。ΣCe含量稍大于ΣY。含有相当量的从Ce到Yb的偶数元素，其间的含量关系大致如下：

Ce⩾Nd⩾Sm⩾Gd⩾Dy⩾Er⩾Yb，

即元素含量大小与其碱性强弱成正相关关系。

2)钇萤石型。与磷灰石型比较，此型含ΣY较富，且偶数稀土元素的含量彼此相近。

(2)选择配分型。在本类型中ΣCe与ΣY的含量有显著的差异，可分为2个亚类：

1)富ΣCe型。又分为：

独居石型。富含La、Ce、Pr、Nd、Sm等元素，此外还含有相当量的Gd，其含量关系为：Ce>Nd>Sm⩾Gd。独居石和氟铈镧矿等属于此类。

褐帘石型。富含La、Ce、Pr、Nd，而Sm和Gd的含量较独

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

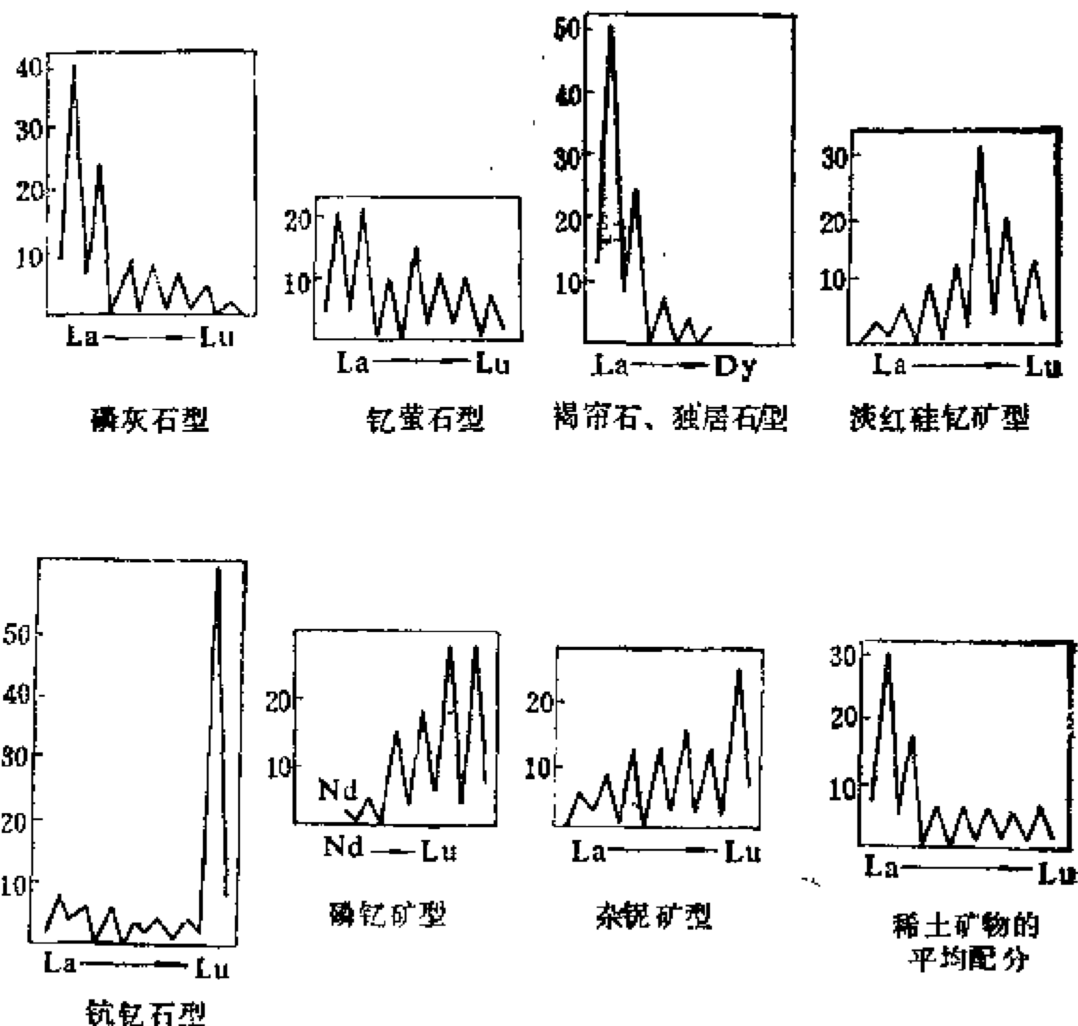


图 6　哥尔德施密特等划分的稀土配分类型（据郭承基，1963[10]；纵坐标表示稀土的百分含量）

居石型为少，亦即本型中富含强碱性的稀土元素。属于此类的矿物有褐帘石、氟碳铈镧矿和铈硅石等。

2）富 ΣY 型。又分为：

淡红硅钇矿型。本型含Dy较高。属于此类的有淡红硅钇矿、硅铍钇矿以及大多数铌钽酸盐和钛铌钽酸盐矿物。

钪钇石型。以富含Yb为特征。钪钇石及钇榍石属于此类。

磷钇矿型。其特征为 ΣCe 含量很低。磷钇矿等属于此类。

此外，萨哈玛（1939）在富 ΣY 型中还划出杂铌矿型，其稀土配分特点介于淡红硅钇矿与钪钇石之间（见图 6）。但杂铌矿

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

现在已被否定，因其并非一单独矿物，而是几种矿物的集合体。

E.И.谢苗诺夫(1963)[5]从结晶化学的观点出发，对矿物中的稀土配分类型重新作了如下的划分：

（1）富 ΣCe的选择配分型。又分为：

1)富 ΣCe的强选择配分型。本型的 ΣCe 占绝对优势，ΣY含量很低。铈铌钙钛矿、氟碳铈镧矿等属于这种类型。

2)富 ΣCe的选择配分型。本型的 ΣY含量较前一类稍高，例如独居石、铈钙钛矿等。

（2）富Gd与Dy的选择配分型。本型的 ΣY含量大于 ΣCe，而且Gd或Dy为最高值。如铌钇矿。

（3）富ΣY的选择配分型。本型的 ΣY含量大于 ΣCe，Yb或Dy为最高值。如黑稀金矿、磷钇矿、褐钇铌矿、淡红硅钇矿等。

（4）复杂配分型。本型矿物稀土配分的选择性较弱。如褐帘石、易解石、烧绿石、铈硅磷灰石等。

近年来一些新矿物的发现，使人们改变了过去对 ΣCe与ΣY在矿物中置换限度的认识，以往被认为是 ΣCe 或ΣY强选择配分的一些矿物中已发现了对应的端员矿物。如氟碳铈矿——氟碳钇矿；褐钇铌矿——褐铈铌矿；铈磷灰石——钇磷灰石；硼硅铈矿——硼硅钇矿；硅铍钇矿——硅铍铈矿；铈钨华——钇钨华等。

博罗丁等（1983）在苏联科拉半岛的天河石伟晶岩中发现了一种稀土配分很奇特的REE矿物——硅镱石($Yb_2Si_2O_7$)，该矿物含RE_2O_3为76.4%，而在稀土组成中Yb_2O_3占72%，Y_2O_3只含1.3%[44]。在内生作用中REE如此奇特的分异现象十分罕见，造成这种现象的原因目前尚不清楚。

关于矿物中REE配分类型的划分问题，作者认为前人的各种划分方案并无根本的差别，但现用的REE配分图解存在一个缺点，即未能反映Y的含量多少，仅根据镧系元素（从La到Lu）的配分情况来确定其稀土配分类型，这显然是不全面的。以氟碳钙钇矿为例，若仅考虑镧系元素部分，其稀土配分的选择性似乎较弱，可看成是完全配分型，若再考虑Y 的含量（47%）则应归

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

入富 ΣY的选择配分型。如果在图解的上方注明Y含量的多少则有助于全面了解该矿物的稀土配分特点。由图7可见，稀土配分类型从富 ΣCe的选择配分型→完全配分型→富 ΣY的选择配分型是一个变化系列，在此总的变化趋势下可以划分出若干类型与亚型。需要指出的是，在富 ΣCe的选择配分型中有强选择配分亚型，其铈组中最高元素含量与钇组元素的平均含量之比高达1800，而在富 ΣY 的选择配分型中则无强选择配分亚型，其钇组中最高元素含量与铈组元素的平均含量之比一般皆低于50。这可能主要与矿物的晶体化学特性有关。

众所周知，矿物中阳离子的配位数与稀土配分类型密切相关。一般配位数小者富于 ΣY，大者富于 ΣCe，而配位数为中等者属于完全配分型。例如褐钇铌矿或方解石为6次配位的矿物，一般为富 ΣY 的选择配分型；配位数为7、8、9的矿物，对稀土的选择性弱，一般为完全配分型，如磷灰石、钇萤石等；配位数为10的矿物，为富 ΣCe的选择配分型，如独居石等；配位数为11、12的矿物则属于富 ΣCe 的强选择配分型，如铈铌钙钛矿等。因为配位数愈高其离子紧密堆积的程度愈高，其晶格变化能力愈小，进行大量类质同象置换的能力也弱，而配位数低者，其晶格变化能力较强，进行类质同象置换的能力也强。除配位数的影响外，与矿物成分的地球化学参数有很大关系，如锰铝榴石一般为富 ΣY的选择配分型，而钙铁榴石则为富 ΣCe的选择配分型。

属于不同成因的同一种矿物，其稀土配分特点常不同。如褐钇铌矿，按其晶体化学特点应为典型的富 ΣY的选择配分型矿物，但产于某些碱性正长岩或碱性花岗岩中的褐钇铌矿则相对富含 ΣCe。又如独居石中的La/Nd比值随其成因不同而异（参见图81）。再如热液阶段生成的矿物（如萤石、独居石等），其中含铕（Eu）常高于岩浆阶段或伟晶阶段的同一矿物。

综上所述，矿物中稀土配分的特点或配分类型受下列诸因素制约：

1)矿物的结晶化学特点；

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

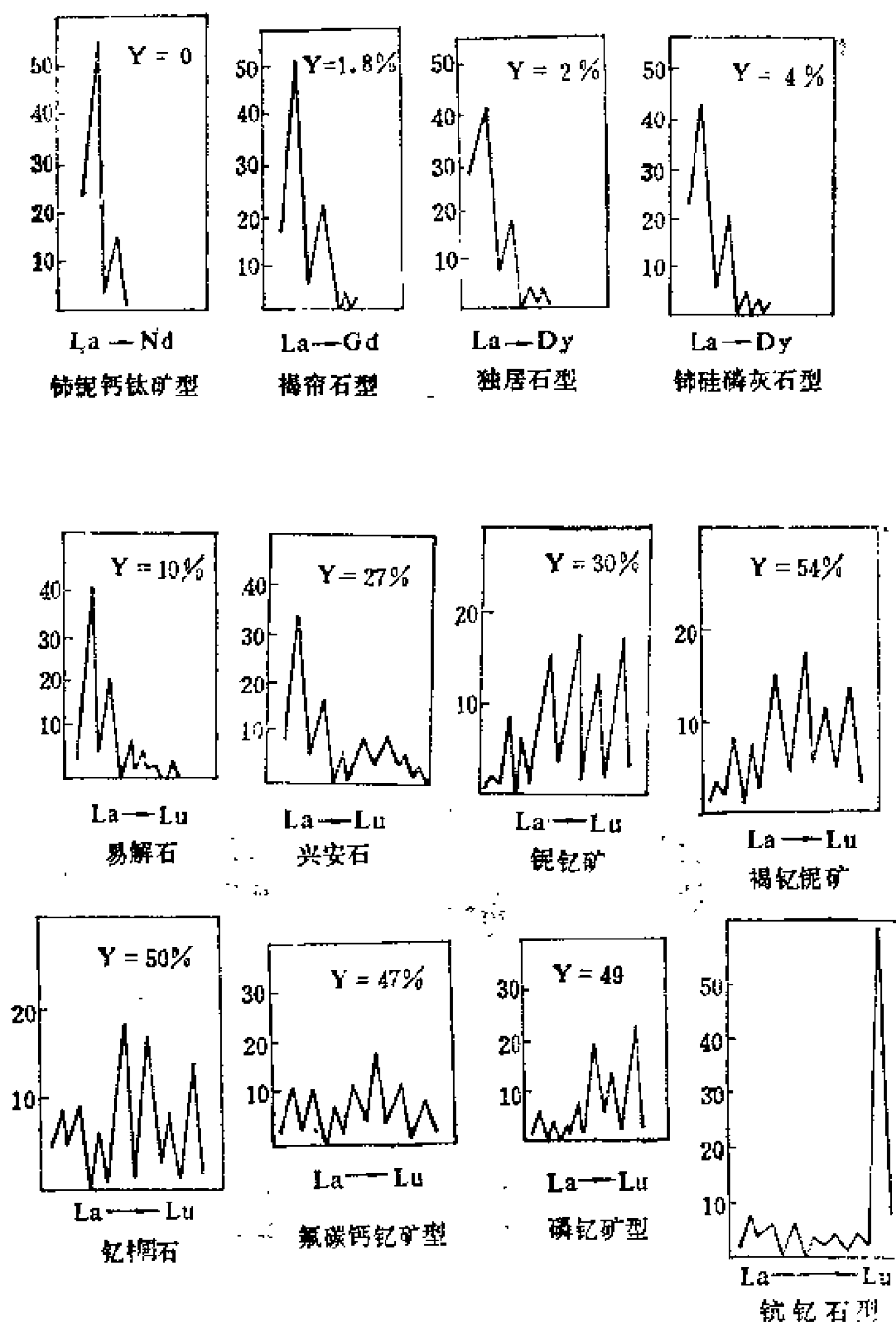


图 7　矿物中REE配分类型及其变化系列
（纵坐标表示稀土的百分含量）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

2)矿物的结晶构造；

3)矿物的化学组成；

4)矿物的成因。

因此，在研究矿物中稀土配分特点时不能仅考虑某种因素，而必须综合考虑上述多种因素，才能得出合理的结论。

三、稀土矿床类型及其分布特征

综观世界上的稀土矿床可看出有下列特点：

(一)类型多：包括各种成因类型，如内生、外生与变质矿床三大类，在内生矿床中又包括岩浆、伟晶与气成热液矿床等亚类，近年来还查明了一些新的类型，总共有40种以上（参见表13）。

(二)分布广：各种类型的矿床分布几乎遍及亚、非、欧、美澳各洲，并在各种构造单元中都有产出（图8）。

(三)规模不等：从小型到大型甚至巨型。

(四)综合性：如许多REE矿物含有Nb、Ta、Ti、U、Th等多种有用组分，在REE矿石或矿砂中常含有钛铁矿、锆石、金红石、锡石、黑钨矿以及多种铁矿物与铌矿物等，形成综合性的矿床。

(五)选择性：主要与REE矿物的REE配分特点有关。如与碱性岩有关的矿床常富含ΣCe，而与花岗岩有关的矿床常富含ΣY，或在某些LREE矿床中特别富含Eu等等。

(六)放射性：由于REE常与U、Th共生，故在REE矿床开采和矿石加工过程中，必须注意对放射性的防护，否则将会造成对人体的伤害。

虽然REE矿床有很多类型，但在成因上皆与酸性岩类和碱性岩类以及碱性-超基性岩类关联。从生产上说，目前稀土原料主要由碱性岩与碳酸岩型矿床、脉状矿床和砂矿床提供，而其它类型矿床提供较少，有些则仅有潜在的经济价值。

1)碱性岩和碳酸岩型矿床

许多碱性火成杂岩体，特别是与其共生的碳酸岩中富含稀土，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表13　　稀土矿床的成因分类

矿床类型		与矿床有关的侵入-喷出岩类		
大类	亚类	酸性岩类	碱性岩类	碱性-超基性岩类
内生矿床	岩浆（包括自变代）矿床	1. 含独居石、磷钇矿、褐钇铌矿、铌钇矿、褐帘石、黑稀金矿的黑云母花岗岩（ΣCe、Nb、Ta、Zr、U、Th、Sn） 2. 含氟碳钙钇矿、黄钇钽矿、独居石、磷钇矿的白云母花岗岩（ΣY、ΣCe、Nb、Ta、U、Th、Zr） 3. 含烧绿石、氟碳铈矿、硅铍钇矿、兴安石、褐钇铌矿、独居石、磷钇矿的碱性花岗岩（ΣCe、ΣY、Nb、Ta、Zr、Th、U）	1. 含铈铌钙钛矿的霓霞正长岩和霓霞岩（ΣCe、Nb、Ta、Ti、Th） 2. 含烧绿石的钠霞正长岩和钠长岩（ΣCe、Zr、Nb、Th） 3. 含褐钇铌矿、钇易解石的钠长岩（ΣY、Nb、Ta、Zr、U、Th） 4. 含磷灰石的霞石岩（ΣCe、P、Al）	1. 含铈钙钛矿的超基性岩（ΣCe、Nb、Ta、Zr、Fe、Ti） 2. 橄榄石-磁铁矿-烧绿石岩（ΣCe、Nb、Th）
	伟晶岩矿床	含磷钇矿、黑稀金矿、硅铍钇矿、褐钇铌矿、晶质铀矿、钪钇石的伟晶岩（ΣY、U、Ta、Nb、Sc）	含烧绿石、易解石、硅钛铈钇矿、胶绿硅铈钛矿的伟晶岩（ΣCe、Nb、Zr、Th）	
	气成热液矿床	1. 含氟碳钙钇矿、磷钇矿、氟碳铈矿、稀土磷灰石的铁-稀土矿床（ΣY、ΣCe、Fe、Th） 2. 含氟碳铈矿的重晶石—石英脉（ΣCe、Ba） 3. 含独居石、褐钇铌矿的长石—石英脉（ΣCe、ΣY、Th、Nb） 4. 含磷钇矿、氟碳钙钇矿、独居石的网脉型石英—绢云母脉体（ΣY、ΣCe、Pb、Zn、Sn、Mo） 5. 含羟硅铍石的蚀变凝灰岩（Be、Li、U、Y）	1. 含氟碳铈矿、氟碳钙铈矿、独居石的重晶石—碳酸岩（ΣCe、Th、Ba） 2. 含独居石、氟碳铈矿、易解石、铌铁矿、烧绿石的海相火山沉积碳酸岩（ΣCe、Nb、Fe、Ti、Th、Sc、ΣY、Zr、Mn、P） 3. 含褐钇铌矿、钇易解石、烧绿石、氟钙钠钇石的钠长岩（ΣY、ΣCe、Zr、Nb、Th） 4. 含稀土氟碳酸盐、独居石的萤石—重晶石—菱铁矿体（ΣCe、Fe、Ba）	含烧绿石、铌铁矿、稀土氟碳酸盐、独居石、铀钽铌矿的碳酸岩（ΣCe、Nb、Ta、U、Th、Zr、P）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表13

矿床类型		与矿床有关的侵入-喷出岩类	
大类	亚类	酸性岩类	碱性岩类或碱性-超基性岩类
外生矿床	风化壳矿床	1.含独居石、磷钇矿、褐钇铌矿的花岗岩风化壳（ΣCe、ΣY、Nb、Zr） 2.离子吸附型花岗岩或火山岩风化壳（ΣY、ΣCe） 3.含磷钇矿、独居石的混合岩风化壳（ΣY、ΣCe、Zr）	1.含烧绿石、独居石、氟碳铈矿的碳酸岩风化壳（ΣCe、Nb、Zr、P） 2.含铈铌钙钛矿、烧绿石、锆石的霞石正长岩与碱性正长岩风化壳（ΣCe、Nb、Zr）
	碎屑沉积矿床	1.现代海滨砂矿（独居石、锆石、钛铁矿、金红石） 2.埋藏的古代海滨砂矿（独居石、锆石、白钛石、金红石、钛铁矿） 3.潮成砂矿（烧绿石、铈铌钙钛矿） 4.坡积—淤积和淤积砂矿（褐钇铌矿、易解石、烧绿石、独居石、磷钇矿锆石、铌钽铁矿）	
	生物化学沉积矿床	1.磷灰石矿床（ΣCe、ΣY、Th、Sc、Zr、U） 2.铝土矿矿床（ΣCe、Ga、V、Ti） 3.沉积与沉积-淋滤铀矿床（U、ΣY、Se、Ge、Te、V、Mo） 4.磷酸盐化的骨骼遗体矿床（ΣCe、ΣY、Se、Zr、U） 5.煤与褐煤矿床（Ge、Se、Sc、ΣY、U）	
变质矿床		1.含褐帘石与独居石的片麻岩（ΣCe、Th） 2.含磷钇矿、独居石、铈硼硅石的混合岩与混合花岗岩（ΣCe、ΣY、Zr、B、Fe） 3.变质砾岩（尤其是金-钛铀矿-沥青铀矿砾岩）（ΣY、ΣCe、U、Th、Au） 4.沉积变质铁矿床（ΣCe、ΣY、Ge、Ga、Fe）	

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

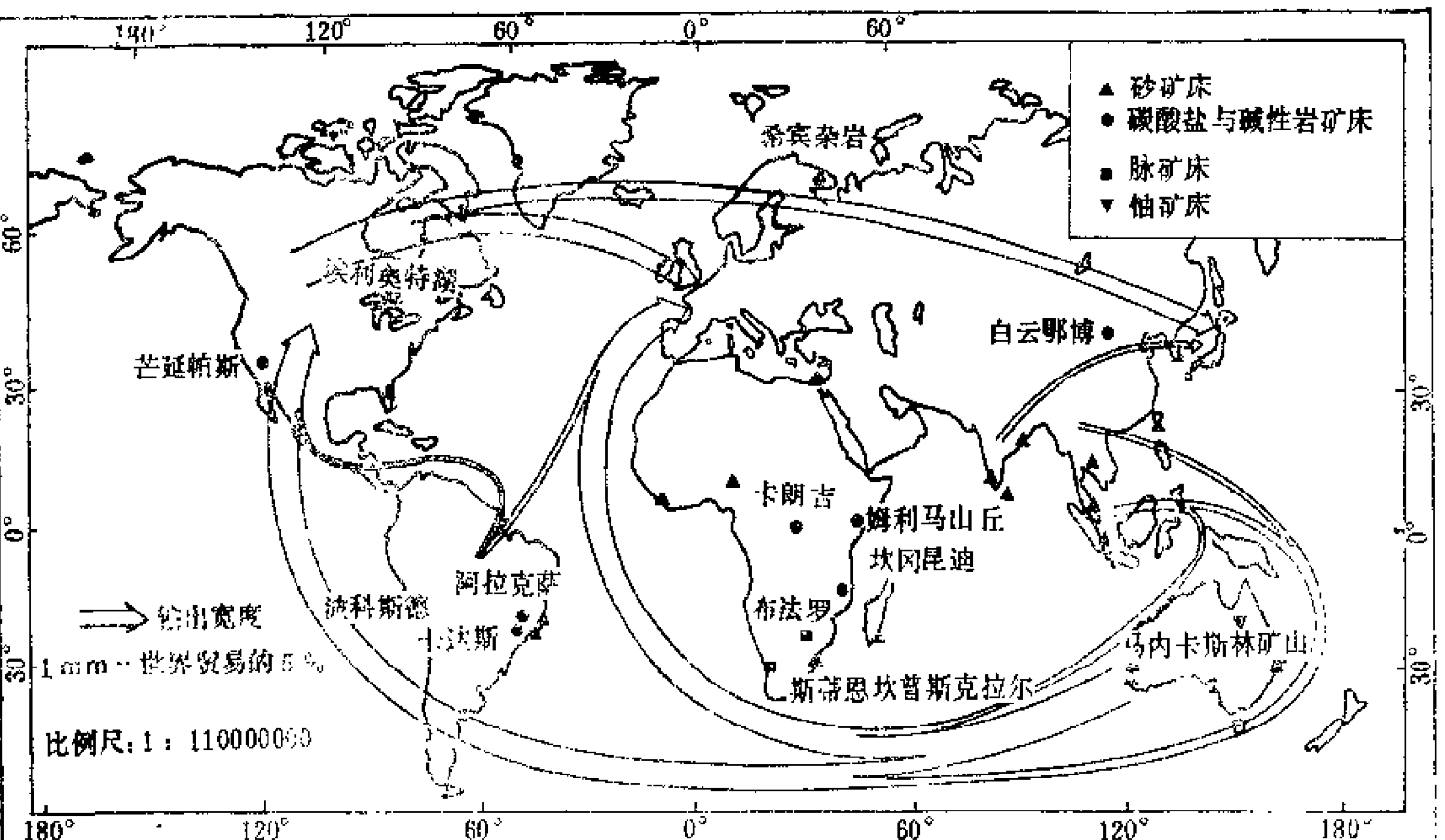


图8　世界主要REE矿床的分布与（1970年底）REE原料的输出形势（据P.宁德森，1984(2)）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

主要呈烧绿石、稀土氟碳酸盐、独居石等形式产出，少量稀土则以类质同象方式存在于磷灰石等矿物中。在世界公认的含稀土的碳酸岩中，以美国加利福尼亚州芒廷帕斯地区的圣伯纳迪诺县矿床的经济意义最大。该矿床中的REE主要呈氟碳铈矿产出。碳酸岩侵入到以花岗片麻岩为主要组成的前寒武纪基底杂岩中，以宽度大于2米的细脉产出，其中称为"硫化物皇后"的碳酸岩矿体规模最大，该矿体长约730米，宽210米以上，矿石平均含12%的氟碳铈矿，20%的重晶石，10%的石英和硅酸盐矿物及约60%的碳酸盐矿物（主要为方解石）。矿石中RE_2O_3一般为5%至15%，平均约为7%，但局部可高达40%。1981年1月报导芒廷帕斯的矿石储量为4000万吨左右，RE_2O_3品位为7.68%。

在非洲被公认的稀土碳酸岩中，有一些很有工业价值。生产主要限于布隆迪共和国布琼布拉东南部的卡朗吉矿床，稀土元素呈氟碳铈矿和独居石的形式产于碳酸岩网脉带及细脉中。石英、重晶石和针铁矿亦是常见的脉石矿物。氟碳铈矿中含有31.1%CeO_2，39.4%$(La, Pr, Nd)_2O_3$，0.25%Y_2O_3和0.10%ThO_2。在肯尼亚蒙巴萨西南80公里的姆利马山丘，有一富含稀土矿化的碳酸岩风化壳，虽然在铁的风化壳中含RE_2O_3为4%，但在基岩中，REE可高达14%以上。REE主要富集在与重晶石、磷钡铝石和烧绿石伴生的土状隐晶质独居石中。据报导，品位为5%左右的RE_2O_3储量约有6百万吨。此矿床还是世界上最富铌的矿床之一，但烧绿石的颗粒细和易破碎妨碍了铌的回收。在南马拉维的坎冈昆迪矿床，独居石产于富菱锶矿的碳酸岩岩墙和岩脉中。其含量变化大，平均含5～10%独居石、14%菱锶矿和少量重晶石。在矿床上的残积层中有含独居石为5.6%的矿石，矿层约30米深，估计储量为35000吨矿石。

在巴西阿拉克萨的碳酸岩风化壳中赋存了丰富的REE、Nb与磷灰石等矿产。REE赋存在土状独居石和磷铝锶石中，估计RE_2O_3储量为120000吨。但因其精矿品位不够高而未开采。在米纳斯吉拉斯州和圣保罗州之间的波科斯德卡达斯高原的莫洛多费

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

罗，碱性岩（正长岩和响岩）风化深度达100米，稀土和钍矿化与切穿碱性岩的磁铁矿网状脉紧密相关。REE呈褐帘石、氟碳铈矿产出。在主矿带中，矿石品位为1％ThO_2和4％RE_2O_3，估计储量为1百万吨以上。

在碳酸岩矿床中特别值得提到的是在我国广为发育的海相火山沉积成因的碳酸岩矿床[59]。如果说国外岩浆成因或交代成因的稀有金属碳酸岩是以与碱性-超基性杂岩密切共生，并具同心环状或放射状构造为特征，而我国的这类矿床与其不同，常呈层状或透镜体状产出，并与碱性-超基性杂岩缺乏紧密的空间联系。因此，人们经历了对其成因认识的漫长过程。白云鄂博矿床是这类矿床的典型代表。它是具有多种矿化与矿石类型的大型铁、稀土金属矿床，目前被公认为世界上最大的REE矿床。该矿床位于中朝准地台与蒙古海西褶皱带的接合地段的扬子褶皱带内，其间有深大断裂通过。区内出露地层主要为太古界二道洼群和元古界白云鄂博群。矿床分布在宽沟背斜以南的白云向斜内，主要含矿层位为Pt_1^2的白云岩和赋存其中的铁矿体。矿床从东到西延展达20公里，平均宽为2～4公里。主要由三个矿体组成：东矿、主矿和西矿（参见图9、10）。矿床的矿石类型复杂，除喷溢沉积的矿石类型外，亦有少量贯入式矿石。矿床呈薄层状和透镜体状产于陡倾斜的白云岩中。主要的铁矿石矿物是磁铁矿、镜铁矿和赤铁矿，稀土矿物与它们互成夹层。该矿床的稀有、稀土矿物多达41种，分布较广者为独居石、氟碳铈矿、氟碳钡铈矿、褐帘石、铌铁矿、烧绿石、铌金红石、铌易解石-钕易解石系列、褐钇铌矿-褐铈铌矿系列等。各类矿石中REE的赋存状态是，约有60～95％的RE_2O_3以独立REE矿物的形式存在，有5～40％的RE_2O_3以分散状态赋存于其它矿物中。矿石和矿物中的REE配分多属富ΣCe的强选择配分型，$\Sigma Ce/\Sigma Y$在30以上，以氟碳酸盐矿物及独居石的比值较大。在REE矿物中，多数以Ce为极大值，仅褐钇铌矿以Y为极大值，易解石、钕褐钇铌矿以钕为极大值。

白云鄂博矿床的Nb_2O_5/Ta_2O_5(20～400)和$\Sigma Ce/\Sigma Y$(27～

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

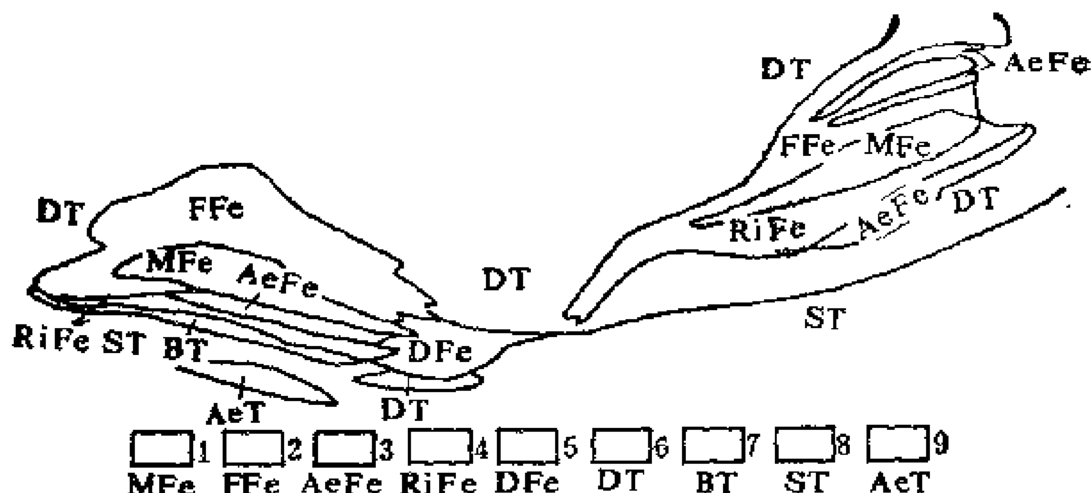


图 9　白云鄂博矿主、东铁矿体附近矿石类型平面分布示意图（据白鸽等，1985[59]）

1—块状REE铁矿石；2—萤石型REE铁矿石；3—霓石型REE铁矿石；4—钠闪石型REE铁矿石；5—白云石型REE铁矿石；6—白云岩型REE矿石；7—黑云母型REE矿石；8—长石岩型REE矿石；9—霓石型REE矿石

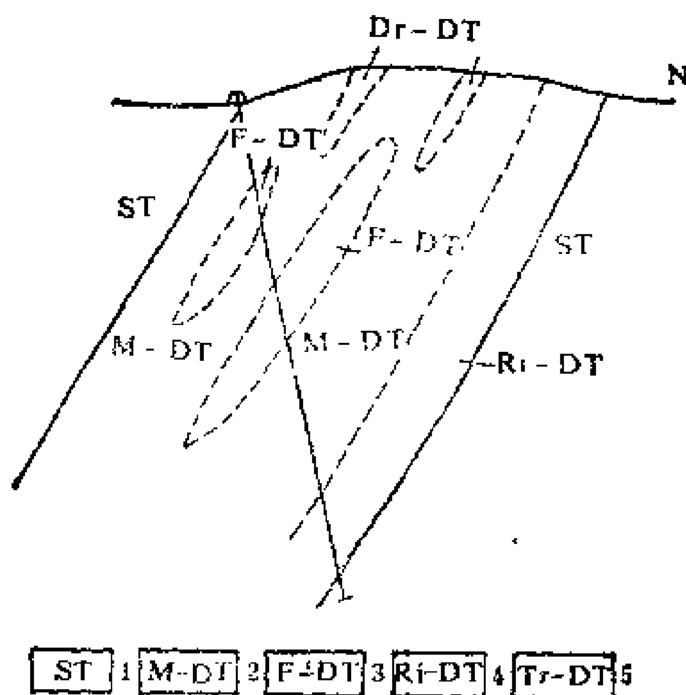


图10　白云鄂博矿东部矿段剖面示意图（据白鸽等，1985[59]）

1—板岩；2—磁铁矿型白云岩REE矿石；3—萤石型白云岩REE矿石；4—钠闪石型白云岩REE矿石；5—透闪石型白云岩REE矿石

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

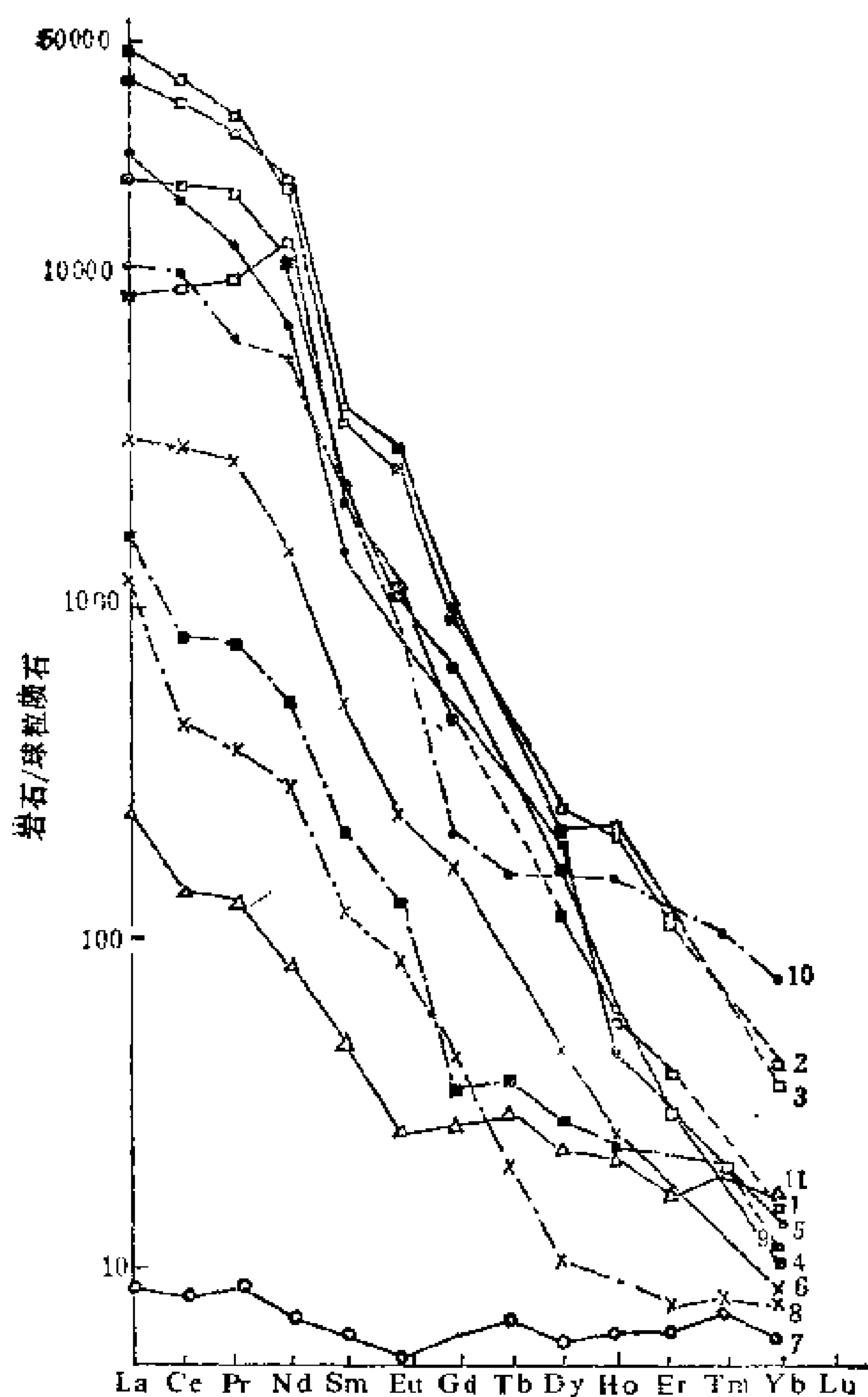


图11 白云鄂博矿床各类矿石的球粒陨石标准化REE型式

（据白鸽等，1985[59]）

1—块状REE铁矿石；2—萤石型REE铁矿石；3—霓石型REE铁矿石；4—钠闪石型REE铁矿石；5—白云石型REE矿石；6—富钾板岩；7—北矿灰岩；8—尖山碳酸岩长石带；9—尖山碳酸岩铁矿带；10—尖山碳酸岩体；11—海西花岗岩

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

81）皆大，各类矿石的球粒陨石标准化REE型式呈向右陡倾的曲线，负铕异常很微弱（图11）。这种REE型式既不同于岩浆分异型花岗岩，亦不同于一般沉积岩的REE型式。而与国外碳酸岩及碱性岩中的REE型式相似（图12、13）。再如矿床的矿物与元素组合特征，也与典型的稀有金属碳酸岩矿床相仿。硫、锶、钕同位素资料表明其主要为幔源物质，碳、氧同位素数据亦与国外白云石型碳酸岩一致。各种成矿物质反映出以主、东

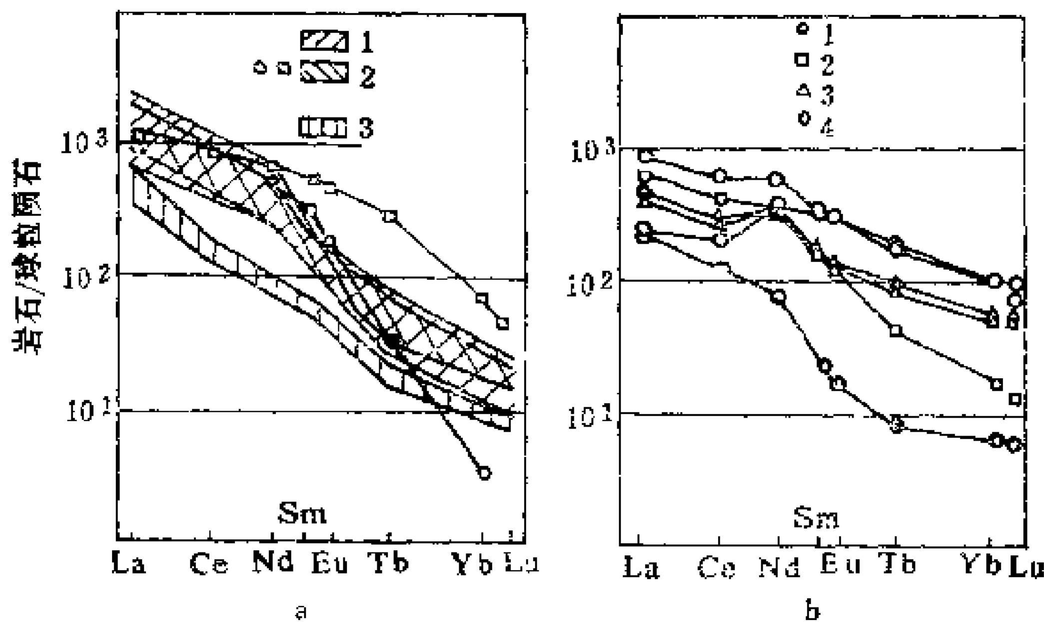


图12　瑞典阿尔诺碳酸岩(a)和碱性岩(b)的REE分布型式

（据P.莫勒等，1980[40]）

a：1—粗粒方解石碳酸岩；2—粗粒方解石碳酸岩的方解石相；3—白云石碳酸岩的白云石相；　b：1—霓石正长岩；2—黄长黑云煌斑岩；3—霓霞正长岩；4—粗面细粒正长岩

铁矿体为中心，向四周扩散和粘滞性流动以及稀有金属碳酸岩浆以海相火山喷溢沉积方式成矿的特点。当然，在火山喷溢沉积过程中不断有地表陆源物质和有机物质的参与，但其主要岩石、矿物与元素组合、同位素组成和矿体形态等仍然反映了由地幔上升的碳酸岩浆物质组分的特点和海底火山喷溢沉积的特征。

2)脉状矿床

从经济意义上说，这类矿床比碳酸岩型大为逊色，但也有一

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

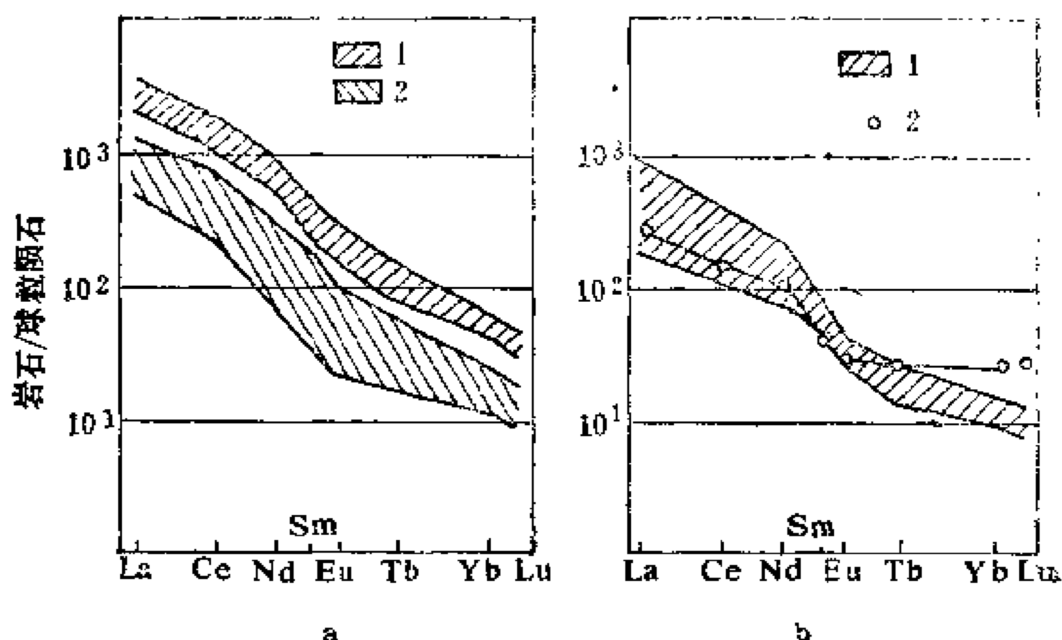


图13　德国凯泽斯图碳酸岩(a)和碱性岩(b)的REE分布型式
（据P.莫勒等，1980[40]）
a：1—粗粒方解石碳酸岩；2—粗粒方解石碳酸岩的方解石相；
b：1—各类碱性岩；2—丁古岩

些矿床颇具工业价值。如南非的开普顿和奥兰治河之间的斯蒂恩坎普斯克拉尔和哈尔夫威的含独居石脉曾是世界独居石的主要产地。该矿体侵位于一个拉长的、几乎垂直的剪切带中，长约300米，最宽达4米，横切古老的花岗片麻岩。现已查明矿化深度达150米，独居石和磷灰石占矿石的80%左右，独居石精矿含45% RE_2O_3和6%ThO_2，保有储量约20000吨精矿。

在南非靠近纳布姆斯曾卢依特的布法罗萤石矿中，矿石含2%的独居石与氟碳铈矿。萤石矿化主要以单脉或复合脉产于长英质麻粒岩中。脉的厚度不等，平均为1厘米。细粒独居石常沿着脉体的边部产出。现正考虑用粒径分级、重选和高强度的磁分离从浮选尾矿中回收独居石精矿，预计年产量为2500～3000吨。

在芬兰波的尼亚湾的科夫斯纳矿山，REE精矿是作为方铅矿的副产品回收的。1961～1972年间，共生产矿石86万吨，其中含3.57%Pb和0.91%RE_2O_3。矿体呈脉状，它穿切了前寒武纪的云母混合片麻岩。除矿石矿物（方铅矿、磷灰石和独居石）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

外，脉石由方解石、长石（主要是微斜长石）和透辉石所组成。

3)砂矿床

这是一类有重要经济意义的矿床。在1965年开始大规模开采原生氟碳铈矿以前,砂矿床一直是REE 原料的主要来源。砂矿以生产独居石为主。巴西和印度的海滨砂矿曾经是最重要的资源，但现在，澳大利亚成为最主要的生产者。

澳大利亚的独居石生产主要在其西部海岸，而东部海岸仅限于昆士兰和新南威尔士范围内。

在西澳大利亚的海滨砂矿以生产钛铁矿为主，独居石与金红石、锆石、白钛石等是作为副产品回收。1980年，重砂精矿的总产量为1,614,778吨，独居石约占0.8%。在珀思北250公里的恩尼巴是目前世界上独居石的主要来源地，其中独居石的含量变化很大，但一般为重砂精矿的1%以下。

印度南部的滨海砂矿主要在塔米尔纳德坎尼亚库马里地区的马纳瓦拉库利奇区和喀拉拉邦恰瓦拉地区的尼恩达卡拉和卡扬库拉姆之间。在马纳瓦拉库利奇砂矿中，独居石约占重砂总含量的5%，而重砂占砂矿总量的80%左右。该砂矿是印度独居石的主要来源。在喀拉拉邦砂矿中，独居石占重砂总含量的1～2%，而重砂占砂矿总量的75%左右。在这两种情况下，钛铁矿皆为主要产品，此外有少量锆石、金红石、石榴石和矽线石。

目前，马来西亚是从冲积砂锡矿的重砂残留物中生产独居石和磷钇矿。该残留物的主要组分是钛铁矿。主要的锡生产区是佩拉克和雪兰峨。在佩拉克，独居石精矿含54.5% RE_2O_3、5.5% ThO_2。泰国的情况与其相似，独居石与钛铁矿、锆石、钽铁矿一起赋存于冲积砂锡矿的少量精矿中。

4）磷灰石矿床

在磷酸盐岩石中的磷灰石经常富含稀土，它在磷酸制造过程中可被回收。海成磷灰石是世界磷酸生产的主要来源，它含有110～1550ppm RE_2O_3。沉积磷酸盐岩的特征是富钇和亏损铈，它反映了海水的组成。据报导，在美国西部二迭系含磷建造中，某

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

些含磷层位含有1000ppmY，在昆士兰西北的佐治亚盆地中寒武系磷酸盐岩中含Y1500ppm。

在某些碱性杂岩中常有富含REE的磷灰石产出，如在苏联科拉半岛的希宾碱性杂岩中，磷灰石样品含RE_2O_3达4.90%，而可供销售的磷灰石精矿中仅含$RE_2O_3$0.85%即可。经计算在该杂岩体中约有900万吨RE_2O_3储量。目前，在磷酸盐肥料生产过程中，只有苏联从科拉半岛的磷灰石中回收稀土。

四、稀土元素在太阳系、陨石、月球及地球中的分布特征

有关稀土元素在太阳和其它星体中的丰度目前所知甚少。起初，阿勒尔（Aller，1961，1962，1967）曾测定太阳大气中的为5.7Y原子/10^6Si原子和1.1Yb原子/10^6Si原子。沃勒斯坦测定了太阳和6个F-星体的稀土元素的相对丰度（见表14），随后的研究者所发表的测定值比沃勒斯坦的数值要低，并且与球粒陨石的稀土丰度接近（见表15）。稀土元素在太阳系、陨石、月球与地球中的分布有一些共性：（1）各元素的分布皆服从奥多-哈金斯法则（即奇偶效应）；（2）随着原子序数增大，元素的丰度依次下降，仅下降的幅度稍有不同。

稀土元素在陨石中的分布量因陨石的类型不同而异（见表16），各类陨石的REE分布型式也有所不同。赫尔曼对22个单独的球粒陨石和9个球粒陨石组合样所作的26次测定所得到的ΣREE从2.7至9.9ppm不等（见表16），平均为5.6ppm。表明REE在球粒陨石中比在铁陨石中富集得多，而且相邻元素丰度的变化也符合奥多-哈金斯法则，并且随着原子序数的增加其丰度逐渐降低，但其下降的幅度低于地壳的花岗岩与玄武岩（图14）。

球粒陨石是代表太阳系中相对未分异的最好样品，稀土作为一组元素在球粒陨石中再现了太阳系中该组元素的比值。绝大多数球粒陨石的稀土丰度是很相近的，故一般以球粒陨石的稀土丰度作为稀土标准化的标准。太阳和太阳系的REE丰度也是在碳

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表14　　　　　　　　稀土元素的宇宙丰度①

元　素	太　阳	6个F-星体平均值	太阳和星体数据来源	
Y	5.7		引自哈斯金，弗雷等(1966)	阿列尔（1961）
	50（？）			阿列尔（1962）
	6.4	3.2		沃勒斯坦（1966及未出版资料）
La	2.6	1.3		
Ce	1.3	1.3		
Pr	(0.8)（可能有误）			
Nd	2.1	(2.1)		
Sm	0.6	0.5		
Eu	(0.3)（弱线）			
Gd	(0.3)（弱线）			
Yb	1.1			阿列尔（1961）
	5.9（？）			阿列尔（1962）

注：此表据A.G.赫尔曼，1970[11]。

①指Y和某些镧系元素相对于10^6Si原子的原子丰度。

质球粒陨石REE丰度的基础上估算的。

另一方面，在10%的量级水平上，不同球粒陨石在绝对丰度或相对比值上是有差异的。产生差异的原因有：①采样的代表性不够。因为球粒陨石是不均匀的，其中各种单矿物的REE丰度可相差几倍至几十倍。陨石中还有各种包体，其稀土型式也很不相同（有的呈平坦型，也有的呈轻稀土或重稀土强烈富集型），

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表15　稀土及某些元素在太阳与太阳系中的相对丰度①

原子序数	元　素	丰度 太　阳②	丰度 太阳系③
1	H	2.24×10^{10}	3.18×10^{10}
11	Na	4.27×10^{4}	6.0×10^{4}
12	Mg	8.91×10^{5}	1.016×10^{6}
20	Ca	5.01×10^{4}	7.21×10^{4}
21	Sc	24.5	35
26	Fe	7.08×10^{5}	8.3×10^{5}
39	Y	2.82	4.8
40	Zr	12.6	28
50	Sn	2.2	3.6
57	La	0.302	0.445
58	Ce	0.794	1.18
59	Pr	0.102	0.149
60	Nd	0.380	0.78
62	Sm	0.12	0.226
63	Eu	0.01	0.085
64	Gd	0.295	0.297
65	Tb		0.055
66	Dy	0.257	0.36
67	Ho		0.079
68	Er	0.13	0.225
69	Tm	0.041	0.034
70	Yb	0.2	0.216
71	Lu	0.13	0.036
72	Hf	0.14	0.21
82	Pb	1.91	4
92	U	<0.09	0.0262

①相对于10^6Si原子的原子丰度；

②据罗斯与阿勒尔（1976）；

③据卡梅伦（1973）[12]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

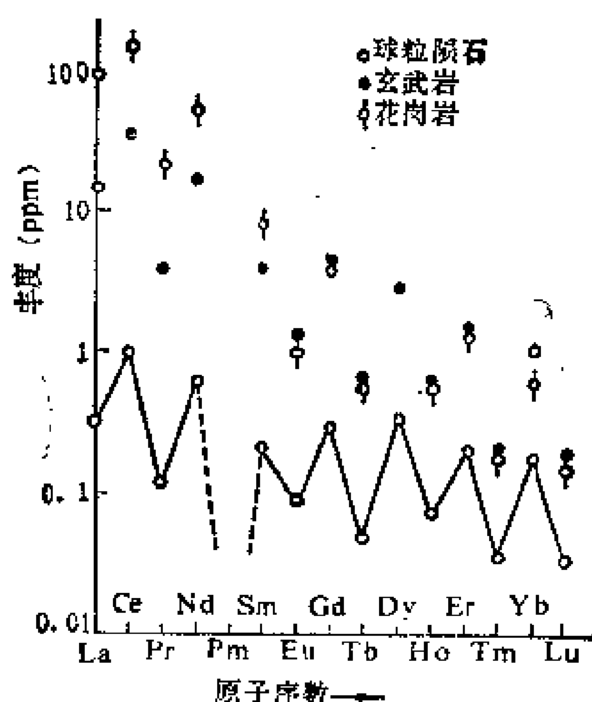


图14　球粒陨石、玄武岩及花岗岩的REE分布型式

（据阿伦斯，1965）

因此，取样若不具代表性常会造成球粒陨石稀土型式的差异；②分析误差（尤其是早期发表的数据，因限于分析的灵敏度与精度）；③不同岩石化学类型的球粒陨石REE丰度有一定差异，这与REE在星云中的广泛分异作用有关，可能代表不同岩石化学类型的母体在太阳星云中凝聚的位置不同。

无球粒陨石的种类繁多。REE特征表明其在母体行星形成后经历了内生分异演化（如部分熔融、分离结晶和堆积作用等）过程。

在Ap类的4个富钙无球粒陨石（玄武质无球粒陨石的钙长辉长陨石）中的ΣREE比22个球粒陨石相应的平均值高出11倍。与球粒陨石相比，在Ap无球粒陨石中几乎不存在轻稀土与重稀土的分异（图15）。哈斯金等还根据化学上的关系讨论了玄武质无球粒陨石从球粒陨石中分离出来的可能性。在Ado类富钙无球粒陨石的两个标本中，镧系轻稀土略有富集（图15），该标本中的ΣREE比球粒陨石高4倍（表16）。

在贫钙无球粒陨石中，镧系轻稀土，特别是Eu，相对于球粒

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

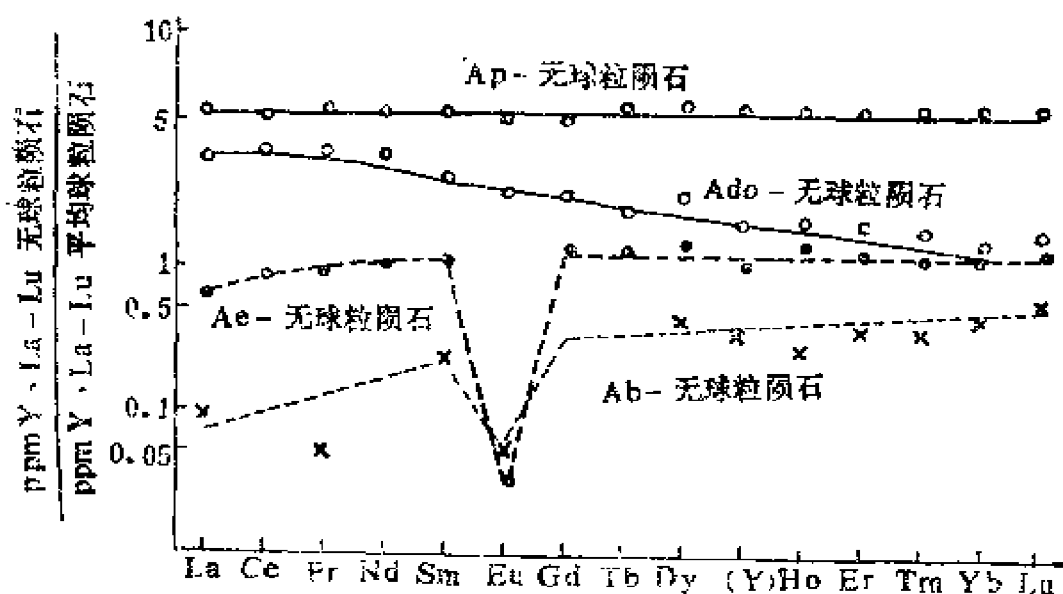


图15　若干富钙或贫钙无球粒陨石的球粒陨石标准化REE型式（据施米特等，1963，1964〔11〕）

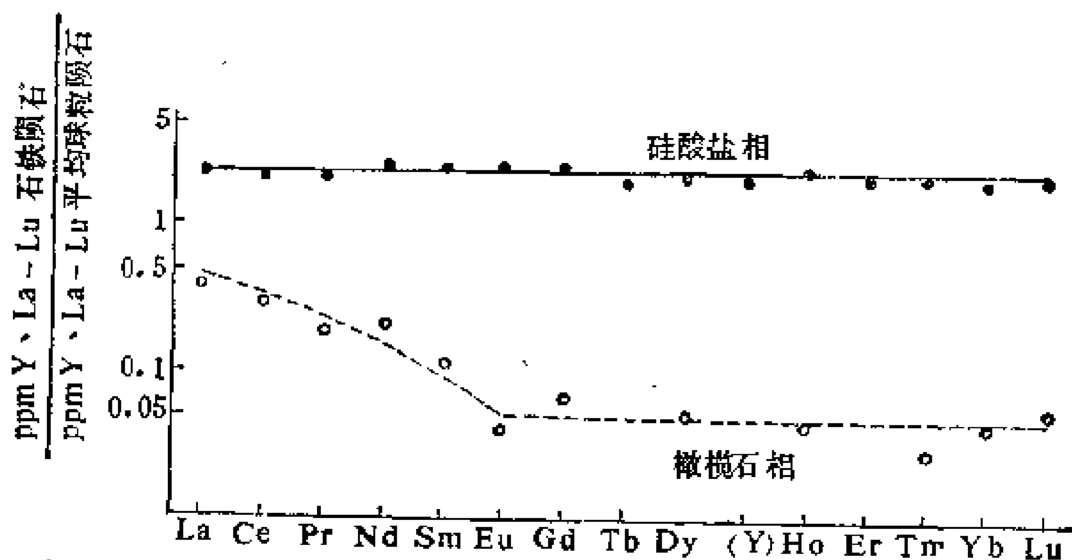


图16　若干石铁陨石的球粒陨石标准化REE型式（据施米特等，1963，1964〔11〕）

陨石是亏损的（图15）。有一个标本的ΣREE接近于球粒陨石，而另外两个标本的丰度则低（表16）。

两个石铁陨石（P类）的橄榄石的ΣREE低于球粒陨石。在

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

该标本中，轻稀土相对富集（图16）。在两个M类石铁陨石的硅酸盐相中未见到稀土元素有何分异（图16）。

两个铁陨石中稀土元素的丰度比球粒陨石低4个数量级（表16）。这说明陨石中的稀土元素也表现出明显的亲氧性。

在月球样品中ΣREE比球粒陨石高出1～2个数量级，在中粒火成岩中为195ppm，在月尘、月球角砾岩及月球玄武岩

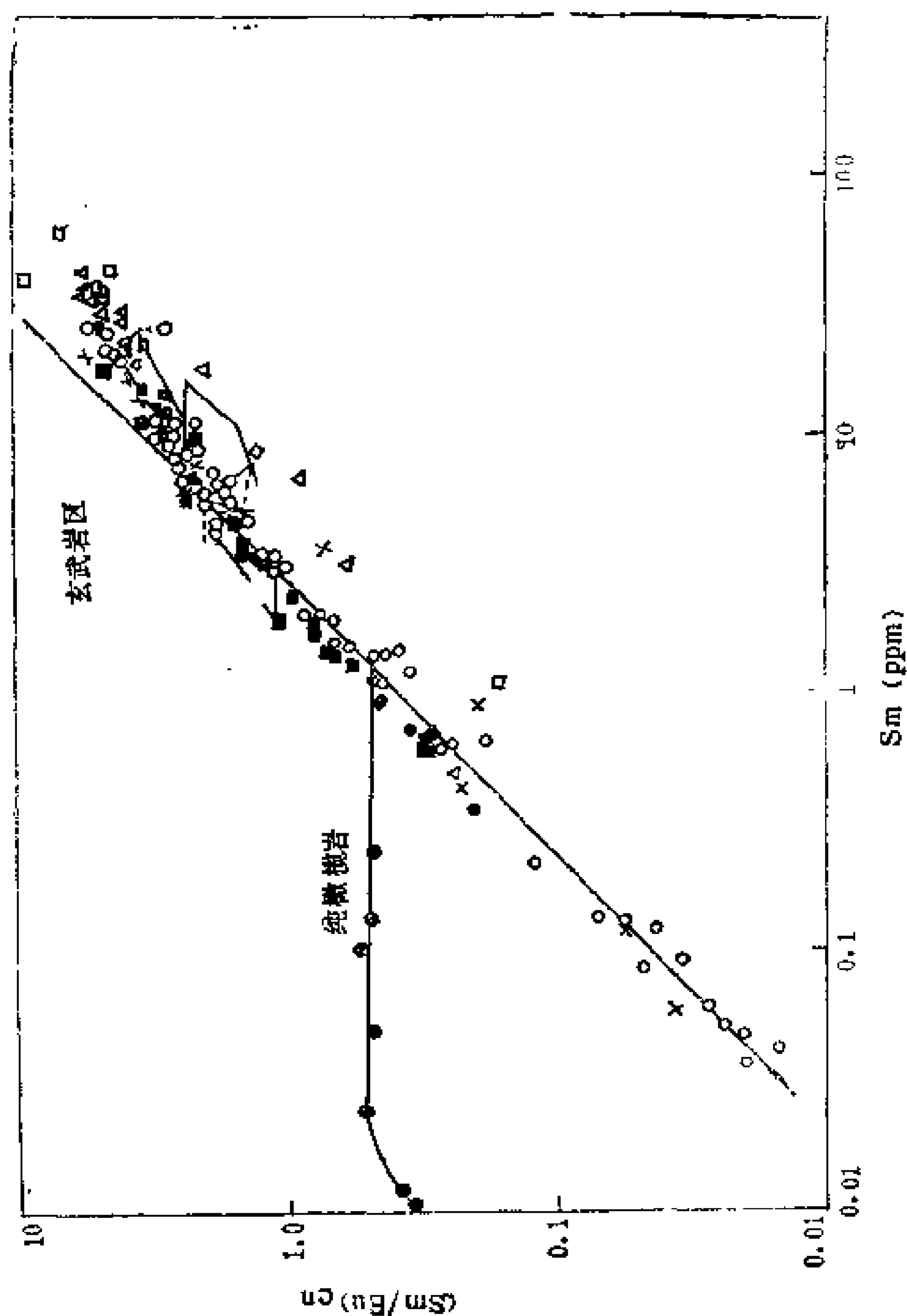


图17 斜长岩和克里普岩岩系的（Sm/Eu）cn-Sm图解（据H.瓦基塔）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

中为310～400ppm。但稀土的分布型式与球粒陨石、富钙无球粒陨石和某些大洋玄武岩相似，这可能暗示月球、陨石及地球的组成物质具有同源性。

通过对月岩稀土组成的初步研究，一些学者提出了月球演化的模型。并且发现所有样品中Sm的丰度与Eu异常之间有明显的关系。哈斯金等（1970年）首次绘制了阿波罗-11样品的Sm/Eu和Sm线性图，并指出对阿波罗-11样品来说，LnSm/Eu与LnSm之间也呈直线关系。由图17可见，月海玄武岩样品与斜长岩-苏长岩-橄长岩系（ANT）和克里普岩系（KREEP，一种富含钾、稀土和磷的玄武岩）样品并非偶然地重叠在一起，因此认为上述各类岩石是由同源岩浆经分异作用而生成。

月岩中的斜长石相对富Eu，辉石及不透明矿物中则普遍贫Eu，而富含其它稀土元素。月球玄武岩等具负铕异常，这说明月球的演化过程。在月球生成的早期阶段，其外壳形成了100至200公里厚的岩浆层，由于冷却，比重大的铁镁矿物沉到底层，形成铁镁质层；斜长石也同时开始结晶，由于比重的差异，斜长石保留在月球岩浆圈的表面（即月表），由于月表的氧逸度低，Eu主要呈二价状态进入斜长石（置换Ca^{2+}），故月球斜长岩具极明显的正铕异常，而在斜长岩之后形成的岩石中出现了负铕异常（图18）。镁铁质层可看做是月海玄武岩的原始物质。当其微量元素浓度达到10倍于球粒陨石时，月海玄武岩开始结晶，月海玄武岩的稀土分布型式见图19。随着斜长石与铁镁矿物的进一步结晶，岩浆成分发生变化，其Sm/Eu比值改变，苏长岩及其它含稀土高的玄武岩相继形成。由于早期古陨石的冲击作用导致斜长石堆积物的部分熔融、重熔，而形成角砾岩化。

上述月海玄武岩具负铕异常，而斜长岩具正铕异常，经计算若用1份玄武岩和4份斜长岩混合即可消除铕异常。此外，月球表层富Al及REE、Sr、Ba等难熔元素，这一特征与阿伦德石陨石包体相似，证明月球是太阳星云早期高温凝聚阶段产物。

地球中稀土元素的丰度列于表17。可见从下地幔至上地幔再

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

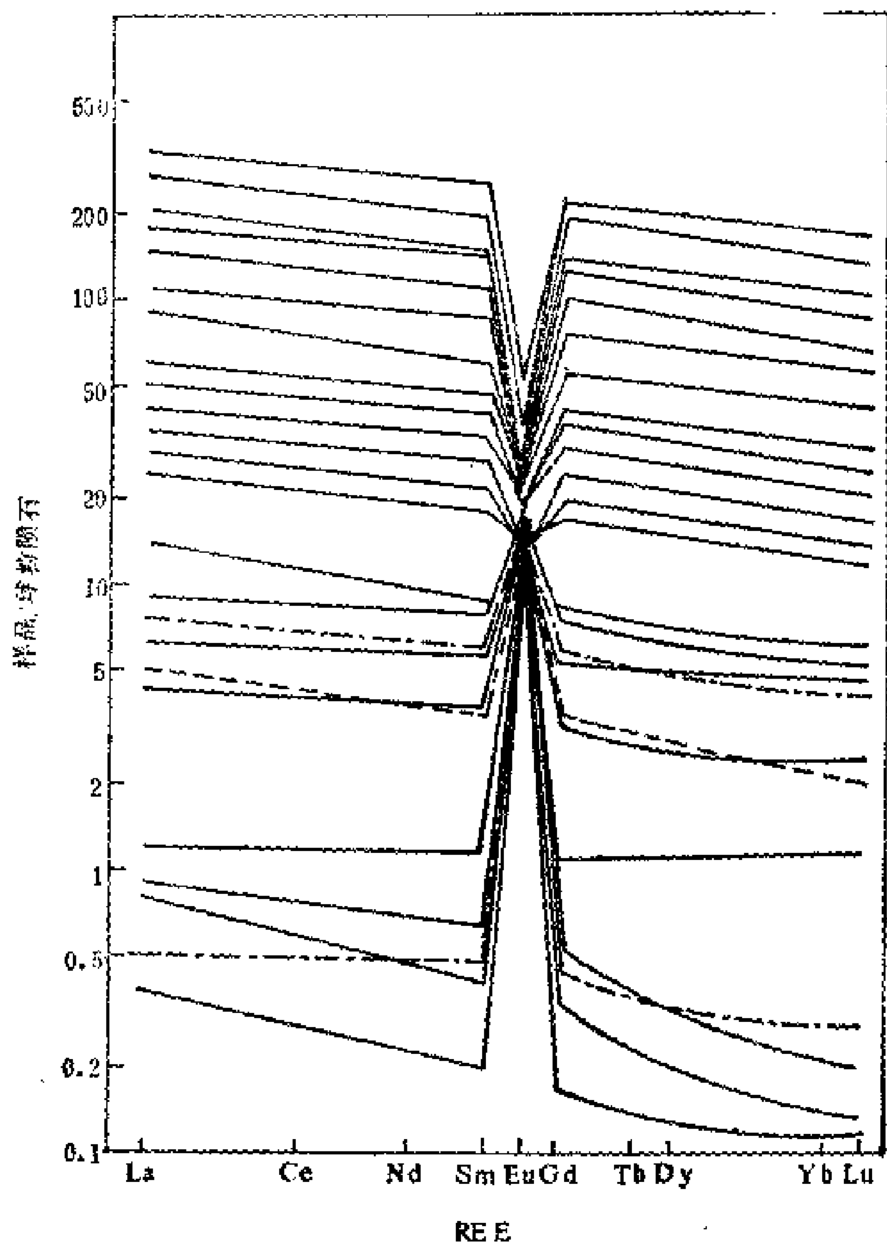


图18　斜长岩和克里普岩系的REE分布型式（据H.瓦基塔[13]）

至地壳ΣREE不断增高。根据黎彤（1976）的计算值，地壳的ΣREE比地球的平均值增高22.7倍，上地幔比地球增高2.4倍，下地幔比地球降低0.4倍。但巴拉索夫等（1967）发表的地壳中的稀土丰度为100～110ppm，这是根据地壳中沉积岩的稀土含量计算出来的，他们认为计算地壳中的稀土丰度不能以酸性岩为基础，因花岗岩是来自地壳岩浆结晶分异的残余物，有Eu亏损。而

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

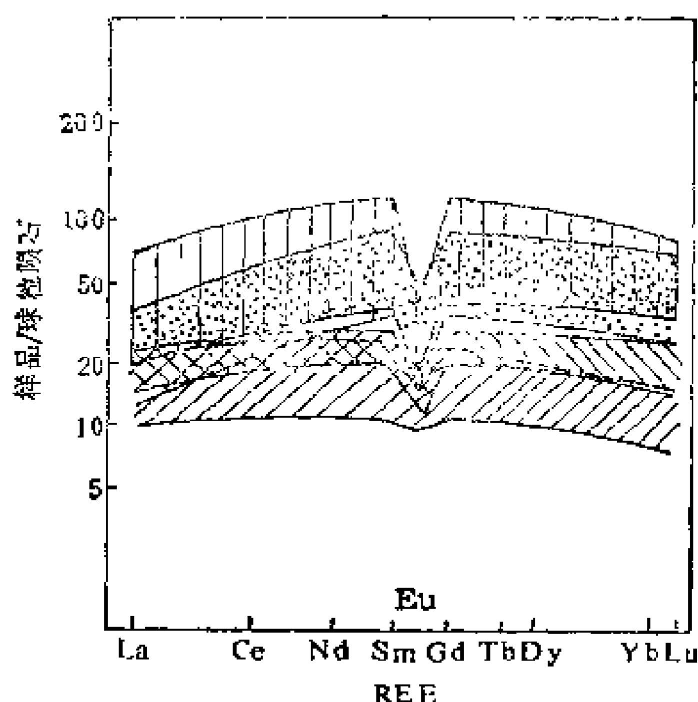


图19　阿波罗月海玄武岩的REE分布型式（据H.瓦基塔[13]）

地幔中稀土的分馏现象不明显，其$\Sigma Ce/\Sigma Y = 1.13 \sim 1.14$，与地球的平均值（1.15）相近，它说明地幔物质是形成地球的原始物质。由地幔分熔而形成的地壳，其中稀土含量增高，并且发生了分馏，轻稀土明显增多。

从表17还可看出，早期研究者与近期研究者所发表的地壳中稀土元素平均含量相比，数值逐渐有所降低。这一方面是由于科学的发展，新仪器的使用与分析方法的改进，另一方面因早期研究仅局限于大陆地壳，而近期则考虑到约占地球表面面积2/3的大洋地壳。再如对地壳的概念也有所变化，早期包括岩石圈、水圈与大气圈，而近期仅指岩石圈的上部。因此近期研究者所公布的数字更加接近事实或更加准确。

稀土元素在地壳中的分布有如下一些特点：

（1）从La到Lu，元素的分布量有呈波浪式逐渐降低的趋势，这也符合奥多-哈金斯法则。

（2）ΣCe含量远比ΣY含量为高，$\Sigma Ce/\Sigma Y = 2.93 \sim 2.65$，大大超过地幔、地球以及陨石中的$\Sigma Ce/\Sigma Y$比值。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表17　　地球中稀土元素的丰度（单位ppm）

原子序数	元素	地壳			上地幔①	下地幔①	地球		
		①	②	③			①	④	⑤
57	La	39	30	29	0.7	0.4	0.5	0.78	0.48
58	Ce	43	60	70	1.1	0.7	0.8	2.2	1.28
59	Pr	5.7	8.2	9	1	0.1	0.8		0.162
60	Nd	26	28	37	5	0.8	1.7	1.2	0.87
62	Sm	6.7	6	8	1.3	0.3	0.5	0.22	0.20
63	Eu	1.2	1.2	1.3	0.3	0.01	0.09	0.066	0.100
64	Gd	6.7	5.4	8	1.2	0.6	0.6	0.35	0.37
65	Tb	1.1	0.9	4.3	0.2	0.07	0.09		0.067
66	Dy	4.1	3	5	0.5	0.05	0.2	0.21	0.45
67	Ho	1.1	1.2	1.7	0.2	0.1	0.1		0.101
68	Er	2.7	2.8	3.3	0.5	0.3	0.3	0.093	0.29
69	Tm	0.25	0.48	0.27	0.05	0.05	0.02		0.044
70	Yb	2.7	3	0.33	0.5	0.3	0.3		0.29
71	Lu	0.8	0.5	0.8	0.15	0.05	0.07	0.015	0.049
39	Y	24	33	29	5	0.5	1.7		
	ΣREE	165.35	183.68	207	17.70	4.33	7.27		
	ΣCe/ΣY	2.78	2.65	2.93	1.13	1.14	1.15		
	δCe	0.54	0.79	0.89	0.22	0.71	0.42		
	δEu	0.60	0.69	0.54	0.79	0.03	0.56	0.82	1.10
	$(La/Yb)_N$	8.58	5.94	52.18	0.83	0.79	0.99		
	Sm/Nd	0.26	0.21	0.22	0.26	0.38	0.29		

①据黎彤，1976[14]；②据泰勒，1964；③据A.П.维诺格拉多夫，1962；④据史密斯，1977；⑤据甘纳帕西（Ganapathy）等，1974[2]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表18 地壳及其各壳层中稀土元素的平均含量（ppm）

地壳类型	壳层	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Y	Σ	ΣCe/ΣY	La/Yb	δEu
大陆型	沉积壳层	19	38	4.9	19	4.6	1.0	4.2	3.3	2.0	1.6	20	117	2.7	11.3	0.75
	花岗岩壳层	18	33	5.6	18	4.2	6.0		3.7	2.2	1.7	16	109	2.6	10.4	
	玄武岩壳层	13	26	4.4	15	3.8	4.6		3.6	2.2	1.7	17	93	2.2	7.9	
	整个大陆壳层	16	30	4.6	17	4.0	5.3		3.6	2.2	1.7	17	102	2.4	9.2	
次大陆型	沉积壳层	19	38	4.9	19	4.6	1.0	4.2	3.3	2.0	1.6	20	117	2.7	11.8	0.75
	花岗岩壳层	18	33	5.6	18	4.2	6.0		3.7	2.2	1.7	16	109	2.6	10.4	
	玄武岩壳层	13	26	4.4	15	3.8	4.6		3.6	2.2	1.7	17	93	2.2	7.9	
	整个次大陆壳层	16	30	4.9	17	4.0	5.2		3.6	2.2	1.7	17	101	2.4	9.1	
大洋型	沉积壳层	22	37	6.1	27	6.1	1.4	6.3	4.7	2.7	2.3	28	142	2.3	9.6	0.76
	火山沉积壳层	13	25	4.1	19	5.0	1.4	5.8	5.0	3.2	2.9	30	115	1.4	4.5	0.88
	玄武岩壳层	3.8	12	2.1	11	3.8	1.3	5.4	5.3	3.6	3.4	34	87	0.6	1.1	0.98
	整个大洋壳层	5.9	15	2.6	13	4.1	1.3	5.5	5.3	3.6	3.3	33	94	0.8	1.8	0.93
整个地壳	①	14	27	4.2	16	4.0	5.6		3.9	2.5	2.0	20	100	1.9	6.3	
	②	18	34	4.8	18	4.4	6.1		3.8	2.8	2.4	26	120	2.0	7.4	

注：此表据罗诺夫等（1972）[illegible]。①在计算时，对花岗岩壳层与玄武岩壳层的组成仅根据前寒武纪岩石的分析资料；②在计算时，对花岗岩壳层与玄武岩壳层的组成利用了前寒武纪岩石与显生宙岩石的分析资料。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

（3）在地壳的不同构造单元中，稀土的分布特征有差别，A.Б.罗诺夫等(1972)认为，在大地构造剖面中，从优地槽到地台，稀土元素在砂岩与页岩中的分馏加强，并且ΣCe含量增加。就大陆地壳和大洋地壳相比，其REE组成明显有别，大陆地壳（ΣREE＝102ppm，ΣCe/ΣY＝2.4）比大洋地壳（ΣREE＝4ppm，ΣCe/ΣY＝0.8）更富含ΣCe（见表18）。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第三章 稀土元素地球化学各论

一、岩浆作用中的稀土元素地球化学

稀土元素在地球各圈层与各类岩石中的分布如表19所示。在岩浆作用中，REE趋向于晚期富集。由超基性岩→基性岩→中性岩→酸性岩或碱性岩ΣREE逐渐增高，并在钠质火成岩类的碱性岩中达最大富集。从世界上各类稀土矿床的产出情况来看，REE成矿的母岩主要是碱性岩、碳酸岩和花岗岩。和其他稀有元素一样，REE在岩浆岩中的矿化富集作用在很大程度上取决于REE的丰度和岩石化学条件。

表19　REE在各类岩浆岩中的分布

岩石类型	ΣREE(ppm)	资料来源
碱性岩	210	据K.图尔基安,1961
花岗岩	250	据赫尔曼，1970
中性岩	130	
基性岩	85	据K.图尔基安，1961
超基性岩	4.5	
地壳	165.35	据黎彤，1976
上地幔	17.70	同上
下地幔	4.33	同上
地球	7.27	同上

在钠质火成岩系列的岩石中，REE的丰度甚高，REE除大量分散于造岩矿物中外，还形成独立的ΣCe矿物，如烧绿石、易解石、硅钛铈矿等。在正常系列的碱性岩中，REE丰度低于前一系列，REE配分特点与岩石的碱度有关。在霞石正长岩中富含ΣCe，而在碱性花岗岩中同时富集了ΣCe与ΣY。在花岗岩类

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

岩石中，REE丰度也很高，ΣCe与ΣY可以同时存在，或以一种为主。在岩石化学条件不利时，REE大量分散到富Ca、Ti、Fe的造岩矿物及副矿物中，当岩石化学条件有利时，REE可形成磷酸盐（独居石、磷钇矿）与氟碳酸盐（氟碳钙钇矿、氟碳铈矿）等独立矿物。

在伟晶岩中，REE丰度视伟晶岩的类型不同而异，在钠质火成岩系列的伟晶岩中，REE丰度甚高，REE矿物以ΣCe成分为主，种类繁多（可达50多种）。在一般碱性伟晶岩中，REE矿物种类相对较少，以烧绿石、易解石、硅钛铈矿为主，很少为硅铍钇矿与铈磷灰石。在花岗伟晶岩中，早期阶段主要是ΣCe矿化，常形成褐帘石、黑稀金矿、独居石等，而在较晚阶段则以ΣY矿化为主，形成磷钇矿、褐钇铌矿等。到了最晚阶段一般无REE矿化，如我国华南若干富钽伟晶岩中REE的含量甚微。

在气成热液阶段，REE主要聚集于钠长岩与碳酸岩中，并形成重要的REE矿床，而在云英岩与矽卡岩中很少形成工业富集。在热液阶段，REE主要呈复杂的碳酸盐络合物迁移，其迁移能力随原子序数的增加而增加，因此，ΣY常富集于热液作用的最晚阶段。

现按各类岩石分述其REE地球化学特征如下（并将各类岩浆岩中的REE含量列于表20～30）。

（一）基性岩类的稀土元素地球化学特征

1.稀土元素的丰度较低，据A.П.维诺格拉多夫计算，ΣREE平均值为95.1ppm。其中大陆玄武岩与大洋岛屿玄武岩的稀土丰度相近，二者均高于侵入基性岩的REE丰度。

2.总的说来，REE的分馏程度较低，稀土球粒陨石标准化分布型式比较简单。其中大陆玄武岩富集ΣCe；侵入基性岩的稀土分馏较小；从中大西洋脊和东太平洋隆起采集的深海次碱性玄武岩看，其REE分布型式与球粒陨石相似，仅La、Ce、Pr有明显亏损，在更碱性的深海玄武岩中未见La、Ce、Pr亏损。

3.大陆玄武岩的稀土成分变化很大，但存在两个明显的趋势。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表20 各类岩浆岩中稀土元素的平均含量(ppm)

岩石类型	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	δEu	La/Yb	资料来源
基性岩(玄武岩、辉长岩等)	27	4.5	4	20	5	1	5	0.8	2	1	2	0.2	2	0.6	20	95.1	0.67	13.5	据A.П.维诺格拉多夫 1962[16]。
酸性岩(花岗岩、花岗闪长岩)	60	100	12	46	9	1.5	9	2.5	6.7	2	4	0.3	4	1	34	292	0.56	15	
两份酸性岩加一份基性岩	29	70	9	37	8	1.3	8	4.3	5	1.7	3.3	0.27	0.33	0.8	29	207	0.54	87.9	
玄武岩类	15	48	4.6	20	5.3	0.8	5.3	0.8	3.8	1.1	2.1	0.2	2.1	0.6	21	131	0.50	7.1	据K.图尔基安等, 1961[16]。
富钙花岗岩类	45	81	7.7	33	8.8	1.4	8.8	1.4	6.3	1.8	3.5	0.3	3.5	1.1	35	239	0.53	12.9	
贫钙花岗岩类	55	92	8.8	37	10	1.6	10	1.6	7.2	2	4	0.3	4	1.2	40	275	0.53	13.8	
正长岩	70	161	15	65	18	2.8	18	2.8	13	3.5	7	0.6	7	2.1	20	406	0.52	10	
北贝加尔地区布帕拉正长岩	90	200	12	86	9.5	1.2	5.8	0.9	3.3	1.7	0.9		0.9			460	0.50	100	据A.G.赫尔曼,1970。
阿拉依山脉图尔肯霞石正长岩	76	110	14	51	12		8.7	2.0	9.2	2.5	3.6				36	310			
科拉半岛希宾岩体霞石正长岩	220	220	23	100	16		12	3.0	10	3.1	4.1		5.2		62	590		23.1	

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表20

岩石类型		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	ΣCe/ΣY	δCe	δEu	Eu/Sm	(La/Yb)N
圣保罗岛的糜棱岩化橄榄岩	pH—i	4.5	9.3	1.76	6.2	1.11	0.32	1.16	0.31		0.18	0.53	0.07	0.50	0.07	5.0	31	2.97	0.69	0.94	0.29	5.34
	pl—i	4.6	18.7	2.6	8.0	1.7	0.58	2.5	0.33		0.23	0.70	0.09	0.57	0.05	5.0	45.7	3.82	1.10	0.96	0.34	4.79
	H—2	0.58	0.57	0.08	0.31	0.10	0.53	0.19	0.05		0.05	0.13	0.03	0.16	0.02	1.24	4	1.16	0.49	3.05	5.3	2.15
金伯利岩	南非普雷米尔	26		9.0	24	7.0	2.0	5.2	0.58		0.67	0.87		0.90		4.9	81.2	5.2	0.00	1.06	0.29	16.10
	南非莫华都	26	72	6.6	40	5.6	1.39	8.9					0.22	1.18	0.19	7.3						
	南非都托茨彭	200	510	36	134	11.6	0.28	5.3			0.63	1.38	0.22	1.20	0.16	12.9						
德国西北部索尔兰地区细碧岩		11.6	31	4	19	4.6		6		4.8		3.3		2.8		22						
花岗岩	美国西部前寒武纪花岗岩	49	97	11.0	42	7.2	1.25	5.8	0.94		1.22	3.2	0.53	3.5	0.52	31	254	4.44	0.84	0.63	0.17	8.31
	美国加利福尼亚南部岩基	24.5	88	5.6	23.5	3.8	0.63		0.63	3.1	0.74		0.26	1.30	0.20	17.3	170	6.21	1.52	0.91	0.17	11.20
	苏联东图伐阿加西	22	45	8.7	36	9.0		9.7		7.9	1.1	5.4		5.5		72	230					
	芬兰奥纳斯	34	86	17	68	17	2.6	17	3.5	13	3.5	8.7	1.8	8.8	3.5	63	348	1.82	0.74	0.51	0.15	2.29
卡来利亚北部花岗伟晶岩		8.5	17	4.3	8.6	4.8	0.9	6.5	1.7	8.2	1.7	6.5	0.9	5.3	1.7	39	116	0.62	0.58	0.55	0.19	0.95
美国加利福尼亚南部花岗闪长岩		25.3	34.2	7	22.3	3.96	0.80		0.83	3.0	0.90		0.37	2.93	0.39	24.6	127	2.83	0.63	1.11	0.20	5.13

注：据A.G.赫尔曼1970。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表21　某些基性岩、碱性岩与碳酸岩中REE的含量（ppm）

岩	石　类　型	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	δEu	La/Yb
东太平洋隆起的基性岩	橄榄拉斑玄武岩	1.91	5.63	0.96	5.61	1.97	0.83	2.64	0.56		0.68	1.76	0.23	1.49	0.25	15.8	40	1.12	1.1[illegible]
	橄榄拉斑玄武岩	19.7	67.7	9.6	48.0	15.0	3.63	19.5	3.75		4.99	13.5	2.08	13.2	2.35	123	346	0.65	1.49
	蚀变的高铝拉斑玄武岩	1.9	14	1.9	8.6	2.8	1.35	4.6	0.83		1.06	3.3	0.41	2.8	0.57	30	74	1.15	0.68
	橄榄拉斑玄武岩	4.7	13	4.0	19	5.6	2.1	10.4	1.6		2.1	6.1	1.0	5.2		50	126	[illegible]	0.9[illegible]
科拉半岛罗沃泽尔碱性岩体	第Ⅰ阶段：霞石与羟方钠石正长岩	230	390	50	180	37	—	24	5.5	14	3.7	7.4		5.5		76	1029		41.8
	第Ⅱ阶段：异霞正长岩流霞正长岩	380	690	73	264	39	10	34	6.5	29	5.0	15	2.7	12	2.0	150	1763	0.90	31.7
	第Ⅲ阶段：异霞正长岩	290	600	79	330	92	13	79	22	90	26	48	8	46	10	480	2213	0.50	6.3
	整个岩体(116个样品平均)	362	671	74	274	48	10	42	9.3	40	8.8	21	3.5	18	3.4	210	1788	0.72	20
碳酸岩	坦噶尼喀，姆贝亚潘达山	181	272	66.5	282	46	14.3	34	11		5.1	14.5	4.5	9.0	2.4	94.5	1060	1.15	20.1
	坦噶尼喀桑古杂岩体	76	391	25	94	18	6.7	16.7	2.5		2.05	4.5	0.53	1.5		38	687	1.25	50.7
	德国西南部凯泽斯图（25个样）	528	832	96	170	41		25	<30	<30		<25				49			
	同上（16个样）	800	1050	60	138	38		20	<20	<20		<20				35			

注：此表据F.A.弗雷等，1968[17]及A.G.赫尔曼，1970。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表22 大西洋脊基性岩中稀土元素的含量(ppm)

区	岩石类型	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	δEu	La/Yb
大西洋	7站，橄榄拉斑玄武岩	4.5	18	2.1	13.2	4.4	1.8	6.5	1.25	1.70	4.7	0.79	4.0		34	97	1.03	1.13
大西洋	8站，橄榄拉斑玄武岩	3.0	18	2.5	13.5	4.8	2.1	8.4	1.27	2.10	5.8	0.83	4.0	0.92	47	114	1.01	0.75
大西洋	20站，蚀变橄榄拉斑玄武岩	5.0		2.4	14.0	4.4	1.9	7.3	1.70	1.40		1.18	4.2	0.79	34	100	1.03	1.19
卢西德区	D-2-1，橄榄拉斑玄武岩	5.0	11.8	2.1	9.7	4.3	1.7	5.5	1.19	1.50	3.9	0.56	3.0	0.52	33	84	1.07	1.67
卢西德区	D-3，橄榄拉斑玄武岩	6.2		2.7	20	6.6	1.9	7.1	1.47	1.8	5.3	0.76	4.5		47	117	0.85	1.38
卢西德区	D-4，橄榄拉斑玄武岩	2.8	9.2	1.7	8.7	3.2	1.2	4.9	0.93	1.15	3.4	0.48	3.0	0.56	28	69	0.93	0.93
临郡区	2—5，绿岩	5.17	14.9	2.62	14.1	4.73	1.54	6.75	1.26	1.60	4.43	0.64	4.35	0.68	41.0	103	0.84	1.19
临郡区	3—2，绿岩	2.58	7.5	1.05	7.0	2.47	1.10	3.52	0.67	0.83	2.39	0.35	2.27	0.39	22.0	54	1.15	1.14
发因区	4519—65，过渡型橄榄拉斑玄武岩	8.8	17.8	2.8	14.4	3.4	1.14	4.3	1.00	1.03	3.1	0.44	2.9	0.49	26	92	0.91	3.0
发因区	4519—56，过渡型橄榄拉斑玄武岩	13.6	25	3.4	14.0	3.6	1.20	4.1	0.84	0.87	2.4	0.33	2.2	0.34	19.3	96	0.95	6.2

注：此表据F.A.弗雷等，1968[17]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表23　　大陆玄武岩和辉长岩中稀土元素的平均含量(ppm)

岩石类型	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	ΣCe/ΣY	δCe	δEu	(La/Yb)N
组合玄武岩	31.9	59	7.76	33.9	6.58	1.87	6.2	1	1.05	2.89	0.42	2.61	0.42	27.3	182	3.37	0.76	0.77	7.26
德干高原玄武岩	45	143	11.7	42	8.2	2.3	8.1	1.08	1.46	4.3	0.65	4.4	0.59	52	325	3.47	1.28	0.94	6.07
林茨，莕鲁士玄武岩	41	140	13.5	57	9.7	3.6	8.8	1.44	1.43	3.1		3.5	0.61	26	310	5.90	1.24	1.28	6.96
蒙大那枕状玄武岩		98	13.6	55	17	3.8	12.6	2.3	3.3	4.3	0.53	2.6	0.49	30	244	3.34	1.84	0.83	0.00
非洲枕状玄武岩	17	43	4.9	25	7	1.62	8.6	1.49	1.81	4.8	0.63	4	0.62	41	162	1.56	0.97	0.71	2.52
非洲玄武岩岩床	2.7	5.5	0.73	3.4	0.82	0.45	1.02	0.18	0.23	0.67	0.10	0.59	0.11	5.4	22	1.64	0.81	1.67	2.72
德卢思辉长岩	8.7	15	2.2	8.9	1.8	0.89	1.73	0.23	0.35	1.0	0.14	0.92	0.15	8.4	50	2.91	0.70	1.84	5.61
艾恩顿、密苏里辉长岩	12.8		4.7	20	5.9	3.7	5.1	0.5	1.21	4.4	0.72	2.7	0.6	26	88	1.14	0.00	2.21	2.81

注：此表据F.A.弗雷等，1968[17]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表24　大洋岛屿及大陆某些岩石中REE的平均含量(ppm)

岩石类型		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	δEu	La/Yb
高夫岛	贫橄榄石玄武岩	47		14.2		15	4.3	9.0	1.17		1.38	2.8		3.0		30	280	1.05	15.7
	粗面安山岩	115				15	4.9	12.3			1.48	3.9	0.41			83	640	1.07	
	粗面岩	223	503	46.5	149	23	0.5	17.8	3.0		3.24	8.77	1.28	7.02	1.21	81.2	1069	0.07	31.8
阿斯中黎岛	橄榄石玄武岩	38		10.7		11.1	3.4	11.3	2.0		2.2	5.2	0.73	4.6	0.94	56	280	0.92	8.3
	贫橄榄石玄武岩	67		19		18	5.4	21	2.1		2.3	4.6	0.8	4.3		67	430	0.85	15.6
	钠质粗面岩	83		11.8		11	1.7	6.3	1.13		1.12	4.6	0.52	4.0		34	400	0.57	20.8
科哈拉山、夏威夷拉斑玄武岩		9.7	22	4.3	18.8	5.2	2.1	6.2	1.19		0.96	2.8	0.39	2.3	0.35	24	110	1.13	4.3
美国加利福尼亚南部英云闪长岩		13.4	32.5	5.7	17.2	3.65	1.06		0.84	2.6	0.75		0.39	2.0	0.30	21.5	92		6.7
意大利萨丁拉石英闪长岩		15.5	20.7	2.84	8.1	2.8	0.38	3.5	0.36	2.23	0.55	0.77	0.10	0.16	0.07	10.6	68	0.41	96.9
新西兰北岛陶勃火山带流纹岩		28	44	6.4	18	5.5	1.0	4.3	1.2		1.4	3.9	0.5	3.6		28	150	0.66	7.8
新西兰罗托卢阿黑曜岩		28	42	6.7		5.4	0.96	4.5	1.08		1.07	3.2	0.53	3.7		31	160	0.63	7.6
阿森松岛黑曜岩		63		13.5		14.1	4.8	9.2	1.4		1.7	4.5	0.89	5.0		52	350	1.31	12.6
东岛黑曜岩		60		31	80	29	7.6	31	5.4		7.1	20	3.1	15	2.6	160	710	0.85	4

注：此表据F.A.弗雷等，1968[17]及A.G.Herrmann，1970。

表25　挪威海德拉岩块岩石中稀土元素含量(ppm)

岩石类型		La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Yb	Lu	δEu	La/Yb
斜长岩	1	14.5	35	20	3.7	1.88	3.3	0.56	1.59	0.24	1.77	9.12
	2	27.7	62	37	7.2	2.87	5.8	1.11	3.1	0.49	1.43	8.94
	3	4.0	8.0	3.9	0.63	1.40		0.071	0.128			31.3
	4	4.7	8.7	4.7	0.73	1.64		0.094	0.148			31.8
辉长斜长岩	1	5.1	10.5	6.7	1.26	1.07		0.18	0.30	0.06		17
	2	7.4	18.1	10.9	2.36	1.26		0.39	1.05	0.14		7.05
	3	1.6	4.3	2.4	0.61	0.67	0.83	0.14	0.53	0.085	3.17	3.02
	4	5.4	12.1	6.9	1.54	0.86	1.3	0.29	0.80	0.13	1.98	6.75
辉石包体		1.35	3.8	2.9	0.69	0.25		0.18	0.93	0.17		1.45
斜方辉石		0.36			0.30	0.10		0.10	0.70	0.17		0.51
紫苏闪长二长岩	1	30.3	75	47	11.7	3.35		1.58	3.2	0.54		9.47
	2	21.3	49	29	6.6	2.27	6.6	1.04	3.6	0.63	1.14	5.92
	3	33.9	82	52	11.3	3.31	11.1	1.69	3.5	0.52	0.98	9.69

注：此表据D.德迈夫等，1981。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表26　尼日利亚阿姆杂岩体内稀土元素的平均含量(ppm)

岩石类型		La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	La/Yb
钠闪石—钠铁闪石黑云母花岗岩	1	40	49	13	14.9	0.31	1.70	5.10	0.21	7.8
	2	95	157	231	50.2	1.00	7.80	11.50	1.81	8.3
	3	49	88	52	22.3	0.32	4.30	13.40	1.51	3.7
	4	39	81	73	26.1	0.46	6.00	15.30	1.7[illegible]	2.5
	5	51	119	90	36.7	0.07	1.00	23.2	2.45	2.2
	6	34	68	33	33.1	0.46	8.40	24.1	2.50	1.4

注：此表据P.鲍登，1974。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表27　葡萄牙北部年轻花岗岩中稀土元素的含量(ppm)

岩石类型		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	δEu	La/Yb
块状岩石	黑云母花岗闪长岩	51.5	118			11.5	1.38		0.89				1.92	0.36		26.8
	二云母花岗闪长岩	41.5	95.5	11	42.5	8.4	1.06	6.0	0.75	3.9	0.65	1.7	1.5	0.22	0.47	27.7
	二云母花岗岩长岩	48.5	111			9.5	1.27		0.65				1.22	0.21		39.8
	二云母花岗岩	28	59	6.5	25.5	5.0	0.57	3.7	0.5	2.35	0.4	1.0	1.05		0.42	26.7
	二云母花岗岩	30	71.5			6.6	0.64		0.6				0.77	0.14		39.0
斑状岩石	黑云母花岗闪长岩	142	290	29.5	120	15.5	2.3	9.1	0.95	4.6	0.8	2.3	1.9		0.59	74.7
	黑云母花岗闪长岩	124	250	25.5	80.5	11.5	1.95	8.85	0.9	4.2	0.8	2.15	1.8		0.62	68.9
	黑云母花岗岩	53.5	121	14	55	8.4	0.75	6.2	0.65	3.0	0.55	1.45	1.15		0.33	46.5
	黑云母花岗岩	51	115	12	38	7.5	0.65	5.2	0.6	2.8	0.5	1.2	0.85		0.33	60
	二云母花岗岩	38	86.5	9.5	36.5	4.7	0.45	3.0	0.35	1.6	0.32	0.75	0.65		0.53	58.5
	二云母花岗岩	84	165.5			7.15	1.54		0.50				0.77	0.14		109.1

注：此表据C.A.R阿尔布奎克依，1978。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表28　澳大利亚芒姆布拉与加博岩套花岗岩中稀土元素的含量(ppm)

岩石类型	样品号	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Ho	Tm	Yb	Lu	Y	δEu	La/Yb
芒姆布拉岩套花岗岩	73	59	132	66	16.4	1.61	15.3	4.2	1.4	10.6	1.57	100	0.34	5.57
	74	70	150	71	16.7	1.68	14.0	3.4	1.1	9.1	1.39	87	0.36	7.69
	75	59	134	65	15.2	1.57	14.6	3.3	1.2	8.8	1.35	84	0.35	6.70
	76	55	124	61	14.9	1.40	13.8	3.2	1.2	8.7	1.33	79	0.32	6.32
	77	51	120	58	14.1	1.43	11.9	3.0	1.1	8.6	1.31	77	0.36	5.93
	78	61	130	63	15.6	1.29	13.4	3.6	1.2	9.1	1.38	94	0.29	6.70
	79	54	119	58	14.4	1.21	14.5	3.7	1.3	9.7	1.49	100	0.28	5.57
	80	95	196	93	21.1	1.59	18.7	3.8	1.3	9.3	1.41	99	0.26	10.2

注：此表据W.J.柯林斯等，1982。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表28

岩 石 类 型	样品号	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Ho	Tm	Yb	Lu	Y	δEu	La/Yb
加博岩套花岗岩	64	64	132	64	14.9	2.42	12.4	3.2	1.1	8.2	1.27	79	0.58	7.8
	65	6.8	136	67	15.6	2.49	13.4	3.2	1.1	8.2	1.26	8.1	0.56	0.8
	66	54	136	62	15.0	2.41	12.9	3.3	1.2	8.7	1.36	83	0.57	6.2
	67	69	135	65	15.7	2.68	12.8	2.9	1.0	8.0	1.22	81	0.61	8.6
	68	64	141	69	15.5	2.69	12.8	3.2	1.2	8.8	1.37	91	0.62	7.3
	69	60	154	71	16.5	2.73	14.1	3.1	1.1	8.5	1.30	87	0.58	8.1
	70	7.6	156	75	16.2	3.4	13.2	2.8	1.1	7.8	1.20	7.3	0.75	1.0
	71	67	140	67	15.8	2.59	13.7	3.4	1.2	8.8	1.35	89	0.58	7.6
	72	72	137	66	14.8	2.46	12.7	3.0	1.2	8.2	1.25	73	0.59	8.8

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表29　　巴西东北部某些深成岩中稀土元素的含量(ppm)

岩石类型		La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	其他①	ΣREE	δEu	La/Yb
黎坎保	角闪黑云花岗闪长岩	493	950	431	84.8	4.03	78.1	67.1	33.1	25.3	135.6	2303	0.16	19.5
	角闪石英二长岩	263	484	207	38.0	4.74	33.4	26.9	13.3	10.6	65.1	1146	0.41	24.8
	黑云角闪花岗闪长岩	186	404	191	57.6	5.62	32.9	27.4	14.1	10.8	59.6	969	0.50	17.2
	黑云角闪花岗岩	166	362	172	35.0	4.78	31.7	27.2	15.6	13.9	55.8	884	0.44	11.9
	黑云母花岗岩	196	388	159	29.8	2.08	24.5	17.9	8.82	8.77	51.1	886	0.24	22.3
梅鲁卡	橄榄石花岗岩	330	693	324	59.9	6.16	50.4	40.7	18.5	13.5	97.8	1634	0.35	24.4
	橄榄石花岗岩	248	519	248	48.6	5.68	42.8	31.7	17.9	13.6	76.7	1255	0.39	18.2
	黑云母花岗岩	274	557	249	50.5	4.37	42.5	29.3	12.3	9.25	76.7	1305	0.29	29.6
	角闪石黑云母花岗岩	198	402	181	36.0	4.53	31.8	28.0	14.4	13.1	59.2	968	0.41	15.1
	黑云母角闪石花岗岩	153	305	129	29.2	1.63	28.9	30.8	18.7	17.9	49.9	764	0.17	8.55

注：此表据A.N.赛厄尔等，1981。

① 为Pr+Tb+Ho+Tm+Lu的估计值。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

无论是ΣREE或ΣCe/ΣY均大于球粒陨石。除个别例外，玄武岩的铕异常都很不明显，其δEu值高于沉积岩和花岗岩的δEu值。有时还见有负铈异常，如西伯利亚玄武岩的δCe均<1。

现对几种主要的基性岩与超基性岩的 REE 地球化学特征论述如下。

表30　福建与江西某些花岗岩中稀土元素的含量(ppm)

岩石类型		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
福建魁岐钠闪石晶洞花岗岩①	1	23.24	58.53	4.8	14.62	3.23	0.35	3.34	0.74	4.74	1.06
	2	19.[illegible]	33.85	3.72	10.86	2.15	0.21	2.35	0.6	3.[illegible]	0.78
	3	2.58	4.99	0.45	1.56	0.61	0.07	0.92	0.13	1.64	0.[illegible]
	4	18.24	39.61	3.98	12.74	3.03	0.3	3.45	0.69	4.65	1.1
	5	55.97	117.6	5.71	12.48	1.9	0.26	1.79	0.41	2.72	0.71
江西西华山黑云母二长-碱长花岗岩②	a—1	21.86	48.89		10.68	7.41	0.39	7.53		10.86	
	a—2	18.84	41.93		15.68	7.46	0.33	8.15		13.21	
	b—1	6.02	17.1		5.51	7.68	1.09	10.02		20.24	
	b—2	6.73	20.2		7.67	9.27	7.67 (?)	11.57		22.96	
	c—1	11.58	36.05		17.16	11.22	0.01	13.37		20.[illegible]	
	c—2	11.87	32.31		14.63	8.8	0.09	11.39		18.65	
	d	19.24	37.45		23.14	8.28	0.37	8.25		10.59	

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表30

岩石类型		Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	La/Yb	δEu	Y/ΣREE
福岐建魁钠闪石晶洞花岗岩①	1	3.76	0.53	4.68	0.8	33.11	157.53	4.97	0.33	0.21
	2	2.68	0.38	3.18	0.59	24.3	108.11	6.04	0.29	0.22
	3	1.37	0.17	1.87	0.47	9.48	26.58	1.38	0.29	0.36
	4	3.19	0.52	3.81	0.61	29.01	121.93	4.79	0.09	0.23
	5	2.52	0.51	4.26	0.76	22.3	229.9	13.14	0.14	0.1
江西西华山黑云母二长-碱长花岗岩②	a—1	6.24		7.45	1.08	75.60	207.05	2.93	0.16	0.37
	a—2	7.78		9.85	1.43	97.11	221.77	1.91	0.13	0.44
	b—1	13.3		18.9	2.71	173.1[illegible]	275.69	0.31	0.38	0.63
	b—2	14.47		20.06	2.83	187.08	31[illegible].66	0.34	2.93 (?)	0.6
	c—1	10.75		17.29	2.51	196.78	337.21	0.67	0	0.58
	c—2	11.2		16.28	2.39	150.32	277.93	0.73	0.03	0.54
	d	6.24		7.87	1.23	70.72	193.38	2.44	0.14	0.37

①据洪大卫等，1987[89]；

②据李亿斗等，1986[91]。

（1）金伯利岩

此岩的特点是REE含量极高，ΣREE＝115～4613ppm，LREE/HREE比值也很高，$(La/Lu)_{cn}$＝15.8～216，具大斜率的线型REE分布型式。含云母的金伯利岩具有弱到强的负铕异常，但在无云母的金伯利岩中很少出现铕异常。目前用REE地

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

球化学的各种成因模型（如部分熔融、分离结晶作用、带状熔融和挥发份迁移等）都难圆满解释金伯利岩中REE含量及LREE/HREE均高的现象。

部分熔融作用：目前很难用上地幔矿物的分配系数、上地幔橄榄岩的REE含量以及理论熔融模型来解释金伯利岩、霓霞岩、碳酸岩和煌斑岩中REE的高含量。例如，石榴石二辉橄榄岩小于1%部分熔融可产生金伯利岩的La/Yb比值，但得不到极高的REE含量。如果在地幔中存在富LREE的磷酸盐附加相，则可解释金伯利岩中富LREE的现象，但目前在上地幔矿物组中尚未发现此种富LREE的附加相。

分离结晶作用：在不大富稀土的基性熔体中，榴辉岩的高压分离作用可能导致金伯利岩中REE的高含量。例如，在夏威夷基性熔岩中，具有等量石榴石和单斜辉石的固体结晶达96%时就可能产生金伯利岩的REE含量。

带状熔融：金伯利岩REE的高含量可以由带状熔融产生。其结果与极低程度部分熔融的结果相类似，从而达到LREE的最大富集。

挥发份迁移：金伯利岩中LREE富集主要由稳定的REE络合物随挥发份迁移引起。迈森（Mysen，1979）等的实验研究表明，在高压下，LREE很易溶解于富水的流体，而在低压下，REE则难溶解于水流体，可能更易回到硅酸盐熔体中。这种模型对解释富挥发份的金伯利岩是有利的。

（2）碳酸岩和共生的碱性硅酸盐岩石

虽然碳酸岩具有最高的REE含量和LREE/HREE比值，但其变化范围也很大（ΣREE＝72～15515ppm，$(La/Lu)_{cn}$＝7.1～1240）。碳酸岩无Eu异常，但出现负Ce异常。无Ce异常的样品比有Ce异常的样品可能形成于更低的氧化条件下。

与碳酸岩共生的霓霞岩比碳酸岩含有较低的REE（145～1334ppm）和较低或相近的LREE/HREE比值，$(La/Lu)_{cn}$＝2.9～64.3。其REE分布型式与金伯利岩相似。这类碱性岩一般

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

无Eu异常，仅魁北克奥卡杂岩体的少数样品出现负Eu异常或正Eu异常。

熔融过程、结晶作用与挥发份的迁移都对碳酸岩及其共生的碱性硅酸盐岩石的REE分布有重要影响。此外，碳酸岩熔体同基性硅酸盐熔体的不混熔性也是很重要的。

据艾格勒尔(1976)等研究查明，约在1200℃和25×10^8帕条件下，碳酸岩熔体可能由富CO_2的橄榄岩的很小程度的部分熔融产生。

碱性玄武岩岩浆在高压结晶作用下能获得霓霞岩中的REE含量。例如奥卡岩体，以60:40比例的普通辉石和橄榄石自碱性玄武岩母岩浆中结晶出50%，可能产生近似霓霞岩中的REE含量。然后，霞石、辉石和石榴石以49:49:2的比例自霓霞岩中结晶出约85%，才能形成蓝方黄长岩的REE含量。但是，分离结晶作用不能形成碳酸岩的REE含量。肯尼亚碳酸岩中方解石的结晶作用使残余岩浆富集了REE，故年轻的碳酸岩比老的碳酸岩含REE高（巴伯,1974）。

(3)煌斑岩

此岩的REE含量高，ΣREE＝261～1033ppm，LREE/HREE比值亦大，$(La/Lu)_{cn}=20.2\sim55$，很少出现Eu异常。因煌斑岩的REE含量与金伯利岩相似，故金伯利岩的各种成因模型均可用来解释煌斑岩的成因。

(4)科马提岩及共生的基性岩石

此岩是一种含$MgO\geq9\%$，$CaO/Al_2O_3\geq1$和具有淬火的鬣刺构造的非堆积岩石。按Mg含量高低又分为橄榄岩质科马提岩（高Mg类型）和玄武质科马提岩(低Mg类型)。此岩常呈具有枕状构造的基性和超基性岩夹层，产于某些前寒武纪绿片岩带中。但也有第三纪或中生代的科马提岩。

此岩中的REE含量甚低，ΣREE＝10.1～59.1ppm，LREE/HREE比值亦很低，$(La/Lu)_{cn}=0.24\sim4.8$。REE分布型式可分三类：(1)HREE正常型，$(Gd/Yb)_{cn}\approx1.0$；(2)HREE

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

亏损型，$(Gd/Yb)_{cn}>1.0$；（3）HREE富集型，$(Gd/Yb)_{cn}<1.0$。从橄榄岩质科马提岩到玄武质科马提岩再到拉斑玄武岩，REE含量和La/Yb比值均依次增加。在一个科马提岩岩套内，REE含量和La/Lu比值与MgO含量呈负消长关系。在科马提岩中有或无Eu异常，而Eu异常的产生可能是岩石遭强烈蚀变所致。

形成橄榄岩质科马提岩所需要的部分熔融程度(>50%)远远大于拉斑玄武岩或玄武质科马提岩，所以，橄榄岩质科马提岩熔体的REE含量更接近源区橄榄岩。多数太古代橄榄岩质科马提岩都显示亏损LREE，橄榄岩质科马提岩的源区也具有LREE亏损的特点。

具有LREE不同亏损程度的源区的强烈熔融能够解释橄榄岩质科马提岩中LREE的不同亏损程度。少数橄榄岩质科马提岩具有相对平缓的REE分布型式，它们起源于REE无亏损的地幔橄榄岩。相对富LREE的橄榄岩质科马提岩可解释为熔体与石榴石发生平衡的结果。赫尔曼等(1976)认为，巴伯顿绿片岩带中LREE轻度亏损的橄榄岩质科马提岩是由上地幔橄榄岩经60～80%部分熔融而成的。

玄武质科马提岩和拉斑玄武岩比橄榄岩质科马提岩含有更高的REE和LREE/HREE比值。所以，这些玄武质岩石形成于比橄榄岩质科马提岩更少亏损的地幔源，并且经过较低程度的部分熔融。例如，富橄榄石与辉石的、无亏损的橄榄岩源区的8～19%部分熔融可产生近似巴伯顿绿片岩带中玄武质科马提岩中的REE含量。

分离结晶作用模型可以解释某些科马提岩的成因。例如，巴伯顿绿岩带中橄榄岩质科马提岩可能通过某些石榴石的结晶作用而产生具有较大的CaO/Al_2O_3比值和贫HREE与Sc的残余熔体。安大略芒劳科马提岩岩流是由具低的MgO含量和富REE的熔体所形成的，该熔体经橄榄石和单斜辉石的内部分离结晶作用而逐渐形成。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

（5）碱性镁铁质岩石和共生的中酸性岩石

虽然玄武质岩石出露不多，但碱性基性岩和共生的熔岩分布范围很广，它们常在岛弧、洋岛、大陆内部和裂谷带中产出。

按K_2O+Na_2O含量可将玄武岩划分为三组：

碱性玄武岩组：$Na_2O>K_2O$，$K_2O+Na_2O=3\sim4\%$；$K_2O/Na_2O\approx0.5\%$；

橄榄玄粗岩组：$Na_2O\approx K_2O$，$K_2O+Na_2O\approx5\sim6\%$；

钾质玄武岩组：$Na_2O<K_2O$，$K_2O+Na_2O\approx7\sim10\%$。

所有碱性岩以特富含REE和LREE为特征。镁铁质岩石中的钾质玄武岩，其ΣREE和La/Lu比值最大，而橄榄玄粗岩和碱性玄武岩的较低。

碱性玄武岩组：又可分为三个组合：①过渡性组合（碱性橄榄玄武岩组合）；②碱性玄武岩组合；③高度不饱和玄武岩组合（碧玄岩、霞石玄武岩和霞岩）。过渡性组合的REE含量与LREE/HREE最低(表31)，碱性玄武岩的REE含量和LREE/HREE略高于过渡性组合，而高度不饱和玄武岩组合的REE含量最高，也最富LREE，$(La/Lu)_{cn}=13.7\sim34$，其中霞岩最富LREE，$(La/Lu)_{cn}=23\sim34$。该组合岩石均无Eu异常。

橄榄玄粗岩组：此组的镁铁质岩石的REE含量和分布型式与碱性玄武岩和过渡性玄武岩很相似，ΣREE=69～240ppm，$(La/Lu)_{cn}=2.7\sim18.3$。该组长英质和中性岩石比镁铁质橄榄玄粗岩具明显高的ΣREE及LREE/HREE，其ΣREE=124～387ppm，$(La/Lu)_{cn}=3.2\sim23.1$。在硅铝质岩石中出现弱到中度的Eu异常。

钾质玄武岩组：富钾的火山岩远比任何碱性镁铁质岩石的REE含量和LREE/HREE比值大，其ΣREE=255～1453ppm，$(La/Lu)_{cn}=19.5\sim262$。该类岩石一般不具Eu异常。富钾的中性岩比其镁铁质岩石的ΣREE和LREE/HREE比值低，其ΣREE=92～688ppm，$(La/Lu)_{cn}=3.8\sim114$。这类岩石从不具有Eu异常到具有很强的负Eu异常。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表31　基性、超基性岩的REE含量及参数

岩　石　类　型	ΣREE (ppm)	$(La/Lu)_{cn}$	Eu/Sm
金伯利岩	115～4613	15.8～216	0.03[illegible]～0.29
碳酸岩	72～15515	7.1～1240	0.15～0.50
霓霞岩（磷霞岩—暗霓霞岩）	145～1334	2.9～64.3	0.25～0.39
煌斑岩	261～1033	20.2～55	0.22～0.29
科马提岩	10.1～59.1	0.24～4.8	0.25～0.55
（1）橄榄岩质科马提岩	10.1～24.9	0.24～1.2	0.25～0.45
（2）玄武质科马提岩	16.7～59.1	0.57～4.8	0.25～0.55
共生的拉斑玄武岩	21.6～146	0.42～3.8	0.29～0.46
碱性岩石			
（1）镁铁质	69～1453	2.7～262	0.24～0.40
（2）中性和硅铝质	92～1750	0.78～114	0.13～0.47
碱性玄武岩组			
（1）镁铁质	90～610	3.6～34	0.24～0.40
①过渡性玄武岩	90～243	3.6～12.2	0.27～0.40
②碱性玄武岩	130～250	5.35～28.4	0.27～0.35
③碧玄岩、霞石玄武岩、霞岩	202～597	13.7～34	0.24～0.33
（2）中性（粗面岩、响岩、正长岩）	154～1750	0.78～42	0.13～0.47
①与过渡性玄武岩共生的	159～390	5.8～9.2	0.28～0.32

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表31

岩　石　类　型	ΣREE (ppm)	(La/Lu)cn	Eu/Sm
②与碱性玄武岩共生的	235～988	4.8～41.8	0.13～.047
③与碧玄岩共生的	380～1760	0.73～8.7	0.13～0.18
(3)硅铝质			
与碱性或过渡玄武岩共生的	316～738	0.73～8.7	0.13～0.18
橄榄玄粗岩组			
(1)橄榄玄粗岩	69～240	2.7～18.3	0.25～0.34
(2)与其共生的中性和硅铝质岩石	124～387	3.2～23.1	0.16～0.28
钾质玄武岩组			
(1)富钾的镁铁质岩石	253～1453	19.5～262	0.24～0.31
(2)与富钾的镁铁质岩石共生的中性岩石	92～688	3.8～114	0.06～0.27
大陆拉斑玄武岩	15.2～322	0.5～7.6	0.16～0.55
岛弧和弧后拉斑玄武岩	10～262	0.4～7.3	0.22～0.54
拉斑玄武岩侵入杂岩体	2.7～547	0.31～19.3	0.23～1.53

注：ΣREE指Σ（La→Lu），部分数据不是测定值，而是据球粒陨石标准化曲线的估计值。

关于碱性玄武岩的成因问题：现认为是由地幔橄榄岩经部分熔融而成，因为分离结晶模式得不到与所有微量元素相一致的结果。大部分REE集中在单斜辉石中，其 HREE 的总体分配系数

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

比LREE的大。凯和加斯特（1973）认为从具有球粒陨石REE分布型式的地幔橄榄岩经部分熔融可得到钾质玄武岩、霞岩和碱性玄武岩的相对 REE 丰度。对含有20%单斜辉石，55%橄榄石，25%斜方辉石和不定量的石榴石的地幔源橄榄岩要形成有关岩石必须具备下列条件：当石榴石为4.5～5%，经0.8～2.9%的部分熔融可形成碱性玄武岩；当石榴石为8～10%，经0.65～1.5%的部分熔融可形成霞岩；当石榴石为11～17%，经0.3～0.8%的部分熔融可形成钾质玄武岩。

虽然由石榴石橄榄岩的部分熔融可以产生上述岩石的REE相对浓度，但却得不到REE的绝对浓度，除非地幔本身比球粒陨石富含REE。凯和加斯特(1973)认为，地幔橄榄岩的 REE 丰度应是球粒陨石的2～5倍。汉森(1975)认为，地幔源不仅富集所有的REE，而且使REE发生了分馏，其$(La/Lu)_{cn}=4.5$。

对中性和长英质的碱性岩浆而言，橄榄石、辉石和长石的分离结晶作用会使残余熔体的REE和 SiO_2 含量增加。而长石的结晶作用会使熔体的LREE/HREE比值降低，并使熔体出现负Eu异常。从玄武岩岩浆或碧玄岩岩浆开始，其一般结晶作用的顺序是：

①因以橄榄石和单斜辉石为主的分离作用而产生玄武岩岩浆（橄榄中长玄武岩和铁质玄武岩）；

②因单斜辉石（并伴随有斜长石）的分离作用而产生中性岩浆（歪长粗面岩和粗面岩）；

③因斜长石分离作用的增加面促使岩浆变得更富含SiO_2（响岩）；

④因碱性长石的分离使岩浆朝着过碱性流纹岩方向演化。

（6）拉斑玄武岩

此岩的REE含量和 La/Lu比 值均低于富碱玄武岩。大陆拉斑玄武岩的REE特征是：$\Sigma REE=15.2\sim322ppm$，$(La/Lu)_{cn}=0.5\sim7.6$。沿大陆边缘分布的拉斑玄武岩最亏损LREE，这与大陆分裂有关，虽然 Eu/Sm 比值有一定的变化范围，但大部分大陆

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

拉斑玄武岩均无Eu异常。在一定的岩套内，若斜长石的分离很强烈，则负Eu异常随REE含量增加而增大。LREE亏损型式趋向于有较低的REE含量。岛弧和弧后拉斑玄武岩的LREE或是亏损或是富集，即使在同一个岩套内亦如此。多数岛弧和洋岛拉斑玄武岩REE含量很高，且强烈富含LREE。和大陆拉斑玄武岩一样，岛弧拉斑玄武岩的Eu/Sm比值亦具有宽广的变化范围。

T.H.格林等(1968)的实验研究表明，拉斑玄武岩可能由上地幔橄榄岩经15～30%的部分熔融而成。拉斑玄武岩熔体和橄榄岩之间的REE总体分配系数小于1。当产生拉斑玄武岩所需要的较大百分比熔融(>15%)时，与形成富碱玄武岩所需要的较小熔融程度相比，熔体中REE浓度对熔融程度相对不敏感。所以，拉斑玄武岩中LREE的较大变化常归因于源区LREE含量的变化。

多数模型计算拉斑玄武岩系由上地幔橄榄岩经20～30%的部分熔融而生成。具有较高REE含量和La/Lu比值的拉斑玄武岩是由REE含量超过球粒陨石和$(La/Lu)_{cn}>1$的橄榄岩熔融而成。具有低的REE含量、平坦到LREE亏损型式的拉斑玄武岩，是由几乎没有或不富集到亏损LREE的原始地幔熔融而成。

有少数拉斑玄武岩具有负Ce异常，可能反映了源区的特点，因在这些岩石的矿物分离体中未见有相对富Ce的相。

伍德(1979)发现形成于拉张环境的火山岩岩筒自下而上LREE逐渐亏损，他提出用动力部分熔融模型来进行解释，即当熔体增量连续移出时，某些熔体保留在残余物中。最初的熔体增量是富LREE，当源区变为亏损LREE时，紧接着的增量逐渐变为亏损LREE。

在拉斑玄武岩熔体的结晶过程中，若以斜长石为主的结晶作用，在其15～20%的结晶之后，熔体将产生明显的负Eu异常，在富斜长石的堆积体中可能有正Eu异常。以橄榄石为主的结晶作用将引起REE含量随分离作用而缓慢地增加，但不会导致REE

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

型式的很大改变，或有时会产生Eu异常。在低压下，单斜辉石从拉斑玄武岩熔体中结晶会引起REE含量随很小的分离作用而增加。在高压下，单斜辉石的结晶作用将引起REE的较大分馏，在残余熔体中富集了LREE。

在斯卡尔加德等几个大型侵入杂岩体中，早期堆积岩具有正Eu异常，而La/Lu比值比母熔体小。在岩层层序中，REE含量和La/Lu比值均趋向增高，在晚阶段的花斑岩中出现负Eu异常。这些趋势主要由斜长石、辉石或橄榄石的堆积作用或迁移所引起。

（二）中性岩类的稀土元素地球化学特征

与基性和超基性岩相比，用于解释中性岩和硅质岩石的成因模型要复杂得多。因安山岩和花岗岩类可来自多种源岩，并由不同的结晶作用所形成，因此，限定这些岩类的可能成因模型是很困难的。还有一个重要原因，就是在这些岩类中含有少量的富集REE的副矿物，尽管它们不是主要的造岩矿物，但因其含REE量甚高，对熔融和结晶作用中REE浓度的影响很大，这些副矿物的好的分配系数值常常是得不到的，其在岩石中的含量又很难准确测定，因而严重地限制了REE在解释中、酸性岩成岩过程方面的应用。要解释这些岩石的成因，至少需要两阶段模型。例如，在板块消减带的榴辉岩可以熔融而形成英安岩和安山岩岩浆，但预测的英安岩和安山岩中REE及其它不相容元素的含量与简单的单阶段模式中所观测的结果相比是太低了。因此，这就需要不相容元素的第二阶段富集。在一些模型中，可假设在富水流体中发生挥发分搬运。相反，榴辉岩熔融所形成的硅质岩浆可与上覆的地幔橄榄岩发生反应而形成石榴石辉石岩。反过来，石榴石辉石岩又可上升并熔融而成钙碱性安山岩，它具有在第二阶段富集中所需要的不相容元素的含量。此外，在一个小范围内依据各种资料及REE数据进行详细研究，需要很复杂的模型来进行解释。这些复杂模型包括下列组合：熔融作用、结晶作用、岩浆混合、混染作用以及挥发分搬运等。综合这些作用以解释即使

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

仅是来自一个火山事件的岩浆的多样性。做到这一点，要求详细地综合野外地质资料、岩相学、同位素及微量元素分析数据等，以便限定这些体系的岩石成因的可能模型。

下面将分别论述各类岩石的REE地球化学特征。

（1）安山岩及与其共生的岩石

沿岛弧或大陆消减带常分布大量的安山岩或玄武质安山岩，以及少量钙碱系列的玄武岩、英安岩、流纹英安岩和流纹岩。通过对比可看出，在大陆消减带上与安山岩共生的硅质火山岩的分布量大于在岛弧上的分布。而且，在大陆消减带上的火山岩，其 FeO/Fe_2O_3、K_2O/Na_2O 比值以及不相容元素的含量都比在岛弧消减带上的相应岩石要高。

安山岩的 REE 含量为低到中等。$\Sigma REE = 25 \sim 341ppm$，$(La/Lu)_N = 1.0 \sim 21.5$，$Eu/Sm = 0.15 \sim 0.51$（表32），REE分布型式为LREE含量略高的平滑曲线，很少有铕异常出现，即使有铕异常也很微弱。

正如吉尔（1978）在评论安山岩成因时所说的对于一个给定硅含量的安山岩岩套，REE与K_2O的含量呈正消长关系，因此，REE 含量随着消减带的垂直距离增加而增加。在一个给定的岩套中，REE与SiO_2含量亦呈正消长关系。

安山岩具有复杂的成因。辉长岩、角闪岩或榴辉岩可以熔融而形成钙碱性岩套的英安岩和安山岩，虽然榴辉岩常作为这组岩石的主要源岩。但尚不清楚的是，石榴石橄榄岩的含水熔融能否产生安山岩？因为在实验期间，熔体的猝火反应可能掩盖了原始熔体的成分。一些实验岩石学家相信在地幔压力下，橄榄岩的含水熔融可以产生安山岩。但另一些人认为，安山岩只能由橄榄岩在低于10^9帕压力下的含水熔融产生，他们发现在大于10^9帕压力下产生的是拉斑玄武岩，而不是安山岩。

多数消减带的低钾榴辉岩以及石榴石橄榄岩的不相容元素（LREE、U、Th、Sr、Ba、Rb）含量太低了，不能产生安山岩中这些元素的典型含量。因此，要用林伍德提出的至少两阶段

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表32　　中性岩和硅质火成岩中的REE含量及参数

岩　石　类　型	ΣREE (ppm)	$(La/Lu)_N$	Eu/Sm
安山岩	25～341	1.0～21.5	0.15～0.51
①大洋的	25～178	1.0～8.6	0.19～0.51
②大陆的	67～341	1.5～21.5	0.15～0.35
斜长岩	1.7～145	0.13～58	0.30～5.0
共生的纹长苏长岩、纹长二长岩和斜长岩质辉长岩	34.5～312	2.4～14.9	0.34～0.73
石英闪长岩、英云闪长岩、花岗闪长岩和奥长花岗岩	10.5～499	0.34～413	0.041～1.76
①具有负铕异常的	60～495	8.0～66	0.041～0.76
②具有负铕异常的（来自年轻岛弧和蛇绿岩）	34.4～131	0.34～1.7	0.13～0.29
③具有正铕异常的	10.5～144	5.0～77.5	0.39～1.76
④很弱或无铕异常的	12～173	2.8～413	0.24～0.38
二长花岗岩和正长花岗岩	8～1977	0.54～137	0.0009～1.07
①具有弱至中等负铕异常的	106～877	2.5～50	0.09～0.93
②具有中至强负铕异常的	40～1977	1.1～22	0.0009～0.471
③具有正铕异常的	40～210	4.3～97	0.41～1.07
④具有弱或无铕异常的	8～1426	0.54～137	0.20～0.36

模型来解释安山岩微量元素的限制。消减带榴辉岩岩块的低程度部分熔融可产生富集不相容元素的硅质岩浆，它与超覆地幔中的橄榄石反应可产生石榴石辉石岩，后者再经熔融可产生安山岩，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

而使不相容元素得以进一步富集。

形成安山岩的主导作用是部分熔融。多数关于REE含量高、LREE/HREE比值高的钙碱性或高钾的安山岩的现代模型，在集中模拟一种富LREE的榴辉岩、石榴石橄榄岩、角闪岩或石榴石辉石岩，包括至少两阶段模型。如道斯塔等提出，石榴石橄榄岩由于在消减带之上，上升的含水流体可使其变得富LREE。这类模型得到了许多实验研究的支持。实验表明，在地幔压力下，LREE在富水流体中变得易溶。若橄榄岩的低程度含水熔融是允许的话，对于作为安山岩母岩的石榴石橄榄岩只需要富集球粒陨石REE丰度的2～3倍。这些模型要想被人们普遍接受，首先要解决安山岩是否的确能由含水的橄榄岩熔融而成的问题。

加利福尼亚州的布罗克夫火山岩由辉石安山岩及少量玄武岩、玄武质安山岩、英安岩和流纹英安岩组成。大量的安山岩具有很高的LREE/HREE比值。它可由（含2～3%石榴石、17%单斜辉石、20%斜方辉石、60%橄榄石的）含水橄榄岩的4～5%的熔融而产生。侧翼喷发的小规模的流纹英安岩由橄榄岩的低程度部分熔融而形成，而熔融程度比伴有20%的角闪石的分离结晶的安山岩所需要的低一些。这种模型在流纹英安岩中应产生富LREE、贫HREE的现象，某些侧翼喷发的安山岩，其化学成分与矿物组成介于大多数大规模安山岩和流纹英安岩之间。这种侧翼喷发的安山岩可由安山岩和流纹英安岩岩浆混合而产生。林伍德过去曾讨论了两阶段模型，在第一阶段就涉及榴辉岩的熔融问题。

富LREE的榴辉岩被认为是可以产生安山岩或正长闪长岩REE含量的一种源岩。例如，含85%单斜辉石和15%石榴石的榴辉岩在熔融比例为（单斜辉石：石榴石）7:3时，可产生对科罗拉多萨木库恩火山中安山岩所预计的REE含量范围。

形成安山岩的次要作用是分离结晶。与大规模玄武岩或玄武质安山岩共生的小规模安山岩，可以由较基性的熔体中斜长石、角闪石、辉石或磁铁矿的分离结晶作用所形成。这种分离结晶模

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

经常用来解释拉斑玄武质安山岩的生成。因后者含LREE低，La/Lu比值低，且有弱的负铕异常。另外，小规模的英安岩亦可由安山岩岩浆经分离结晶作用而形成。例如，由安山质母熔体中斜长岩和角闪石的分离结晶作用可用来解释加州布罗克夫火山中小规模的英安岩和流纹英安岩的形成。

（2）斜长岩及与其共生的纹长苏长岩、纹长二长岩和紫苏花岗岩

斜长岩体的横断面从几十米到几千平方公里。按形态可分为层状型与岩体型两种。前者产于层状辉长岩杂岩体或斜长岩-纹长二长岩杂岩体中。在此种杂岩体中，斜长岩无疑是晶体堆积所致。小的斜长岩包体亦可产在像粒玄岩这样的基性岩石中。岩体型斜长岩在显生宙很少见，主要为距今约10～18亿年甚至大于25亿年时形成。斜长石的牌号(An)从35变化到65，因而可分为拉长石型与中长石型。与斜长岩共生的较富硅的纹长苏长岩、纹长二长岩和紫苏花岗岩的关系尚不很清楚，因它们与岩体型斜长岩很少接触。当较富硅的岩石与斜长岩接触时，其接触界线从突变到渐变。斜长岩的母岩浆成分为辉长质斜长岩（含70～80%的斜长石），它通过分离结晶出辉长岩后而形成花岗闪长岩。

斜长岩的REE含量很低，$\Sigma REE=1.7\sim148ppm$，$(La/Lu)_N=0.13\sim58$，$Eu/Sm=0.30\sim5.0$，常具正铕异常。斜长岩中的斜长石分离物比斜长岩含REE更低，其$\Sigma REE=0.7\sim57.6ppm$，$(La/Lu)_N=0.84\sim37$，$Eu/Sm=0.75\sim10.0$，正铕异常强烈。这是因为斜长岩中镁铁矿物比共存的斜长石含有更多的REE，$(La/Lu)_N$较低和铕异常较小引起的。斜长岩中普遍显示正铕异常，表明其为堆积岩。与斜长岩共生的较富硅质的岩石（如纹长苏长岩、纹长二长岩及紫苏花岗岩）一般比斜长岩含有更多的REE和较小的铕异常。

斜长岩的成因模型有两种。一种是假定其为部分熔融的残留体；另一种为分离结晶中硅酸盐熔体的堆积体。

西蒙斯和汉森认为，斜长岩熔体可由拉斑玄武岩在比榴辉岩

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

要浅的深度下经5～15%熔融而成，大量的斜长石从斜长岩质熔体中的分离可产生斜长岩所具有的微量元素特征。该模型也与这些岩石具有较低的$Mg/Mg+Fe^{2+}$比值相一致。用该模型预测熔体中微量元素的浓度与由斜长岩质堆积岩中所预测的母熔体中微量元素的浓度一致。

格林等研究了具有正铕异常的纹长二长岩如何由两阶段过程所形成。在熔融的第一阶段，源岩熔融留下一个具有正铕异常的残留体；在第二阶段，此残留体经大比例熔融而产生具有正铕异常的熔体。

我们可将假定为堆积岩的斜长岩的REE浓度同与其平衡的岩浆中的REE浓度加以比较，看其是否能作为一种母岩浆而与斜长岩联系起来。斜长岩中的斜长石/熔体的REE分配系数值（除Eu外）都是很低的，因此，能形成斜长岩的熔体预计比斜长石含有更高的REE。由于斜长石中Eu比其它REE富集，当其从岩浆中析出时，可以使分异岩浆中产生从弱到强的负铕异常。

据此，在挪威罗加兰的中长石斜长岩可与共生的作为母熔体的纹长苏长岩平衡，但拉长石斜长岩未与纹长苏长岩平衡。在美国东北部的格林维尔省，由假设的斜长岩质熔体中预测的REE含量和与之共生的斜长岩质辉长岩已达到平衡。各种不等量的假设的斜长辉长岩原始液体和固体斜长岩可以混合，并产生这两个极端之间的REE浓度谱。同理，冰岛粒玄岩中的斜长石包体与LREE含量低的大洋拉斑玄武岩达到平衡。在某些杂岩体中的斜长石含有较多的轻稀土和较少的重稀土，这种斜长石形成了与石榴石保持平衡的母体。

某些纹长二长岩和紫苏花岗岩具有正铕异常和高的REE含量。这种异常与斜长岩母熔体有关的分异物不同，因后者具有负铕异常。而在挪威的罗加兰，ΣREE和负铕异常按下述顺序增加：中长石斜长岩→浅色苏长岩→苏长岩→紫苏花岗岩，显示出斜长石的分离结晶作用与这套岩石的形成相一致。最后，在威斯康辛沃尔夫河岩基，斜长岩质母熔体受到75～85%的分离结晶作

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

用，其斜长石：斜方辉石：单斜辉石：磷灰石＝85:10:5:0.5，形成了与其共生的二长岩的REE、Ba、Rb、Sr的含量。

（3）富斜长石花岗岩–石英闪长岩、英云闪长岩、花岗闪长岩和奥长花岗岩

这里所讨论的花岗岩仅限于含大量斜长石的花岗岩类。花岗闪长岩和石英闪长岩常构成大岩基的主体，与上述岩石常共生有二长花岗岩或正常花岗岩。

不同时代或产地的石英闪长岩、英云闪长岩、花岗闪长岩和奥长花岗岩，其REE含量变化很大。120个样品的变化范围如下：$\Sigma REE = 10.5 \sim 499ppm$，$(La/Lu)_N = 0.34 \sim 413$，$Eu/Sm = 0.041 \sim 1.76$。按铕异常的特点又分为4组，其REE参数列于表32。这样分组的原因是，铕异常的存在与否，常与斜长石平衡的岩浆量大小有关。例如，在一火山岩系列中，负铕异常逐渐增大，则暗示作为斑晶的斜长石不断从熔体中析出。具有负铕异常的岩石又分为两个亚组，第一亚组具有高的REE含量（$\Sigma REE = 60 \sim 499ppm$）和LREE/HREE，其$(La/Lu)_N = 8.9 \sim 66$，该亚组样品产自大陆边缘，可具有不同的地质年龄；第二亚组与第一亚组不同，它具有低的REE含量（$\Sigma REE = 34 \sim 131ppm$）和LREE/HREE比值，其$(La/Lu)_N = 0.34 \sim 1.7$，只有年青岛弧的奥长花岗岩、英云闪长岩或蛇绿岩中的斜长花岗岩才有这种特征。

具有正铕异常的岩石，其REE含量低（$\Sigma REE = 10.5 \sim 144ppm$），与岛弧岩石的丰度相似，但其LREE/HREE比值很高，$(La/Lu)_N = 5.0 \sim 77.5$。这种岩石属前寒武纪，且多数为太古代高级变质的片麻岩。这些岩套中的某些岩石REE含量与SiO_2含量呈负相关。

具有小的或无铕异常的岩石，其REE含量低至中等，$\Sigma REE = 12 \sim 273ppm$，LREE/HREE比值变化范围很大，$(La/Lu)_N = 2.8 \sim 413$，这类岩石多数属前寒武纪的，仅少数属显生宙。

花岗岩的形成主要由于部分熔融和分离结晶作用。花岗岩熔

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

体可以由不同的源岩熔融产生。这些源岩包括玄武质岩石（在低压下的角闪岩到辉长岩，或在高压下的榴辉岩）、变杂砂岩、变质长石砂岩、变质页岩、其它火成岩的花岗片麻岩；甚至可能有湿的橄榄岩。

为解释微量元素在岩浆分离结晶作用期间的变化而建立的许多模型，都假设晶体和液体完全分离，但花岗质岩浆是很粘的，因此，上述假设是不可能的。在粗粒的深成岩中，矿物和共存的熔体间在岩相学上的区别实际上是不可能的。此外，由于岩浆的成分、温度、压力和溶解的挥发分（H_2O、CO_2等）含量的不同，岩相学和实验岩石学指出其矿物共生组合的范围很广。而人们对富硅的岩浆中某些矿物的分配系数，对榍石、褐帘石等富含REE的副矿物的K值都不清楚。尽管存在这些困难，仍可排除某些可能的源岩和模型，而集中到一个很小的研究范围。

具有负铕异常的花岗闪长岩、英云闪长岩、石英闪长岩和奥长花岗岩所需要的源岩应为含大量斜长石和少量石榴石、角闪石或辉石的岩石。推测在源岩中几乎不存在富钾的相，因熔体中缺乏碱性长石。这种源岩应是含石榴石的硅质麻粒岩、角闪石-石榴石-单斜辉石-斜长石基性岩和变杂砂岩。例如，需要含石榴石的硅质麻粒岩的50%的部分熔融，以形成在南非巴布顿地区Dalmein型花岗闪长岩的REE分布。硅质麻粒岩的50%熔融可形成新墨西哥的高钙花岗闪长岩的REE分布，等等。

岛弧区的低铝英安岩和石英闪长岩，具有负铕异常和低的LREE/HREE比值。它们需要一个基性的、低LREE/HREE比值和富斜长石的源岩。但不允许其中有石榴石和角闪石，因后二者的HREE含量较高。

具有正铕异常、低的ΣREE和高的LREE/HREE比值的前寒武纪岩石就需要角闪石榴辉岩或石榴石角闪岩作为源岩。

无铕异常、低至中等REE含量和LREE/HREE比值不定的岩石，则要求源区有少量或没有残留的斜长石。

为了更准确地研究成岩过程，需要详细地研究岩石相互接触

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

关系，并结合其矿物成分、造岩元素在各地段的变化，才能较好地区分原始熔体与分异物。而微量元素和同位素的研究可进一步限制原始熔体的可能源岩和分离结晶作用的途径。

具有负铕异常和含 REE 量较高的奥长花岗岩等岩石的生成需要用分离结晶模式来进行解释。这种模式中，要有大量斜长石被析出。例如阿拉斯加凯普顿湾的侵入体分带是，从边缘的辉长岩到中心的花岗闪长岩和石英二长岩。矿物成分和微量元素的变化要求如下的模式：高铝的玄武质母熔体受到富钙的斜长石和少量辉石、橄榄石和铁钛氧化物在低于6×10^8帕压力下的分离结晶作用，生成较中性的岩石。在结晶期间斜长石变得更酸性，而在较后阶段，角闪石的结晶变得很重要，这样便形成了英安岩流体——分离结晶作用的最后产物。该模式与随分异作用的进行，铕异常与LREE含量渐增是一致的。

含 REE 高、具有很大的负铕异常的这组岩石，其生成要求两阶段模型。包括大量残留斜长石的熔融和大量斜长石的结晶。

具有负铕异常和低 LREE/HREE 比值的低铝奥长花岗岩，其体积较小，它需要通过从分异较差的熔体中晶出大量斜长石而形成。由于斜长石析出而导致分异的熔体中产生负铕异常和铝的低含量。在加利福尼亚泥盆纪岛弧杂岩中，随着榍石和斜长石的结晶，负铕异常渐增，LREE渐降和MREE发生亏损。

具有正铕异常和低REE含量、高的LREE/HREE 比值的奥长花岗岩可由角闪石或石榴石从分异程度低的熔体中结晶而形成。在芬兰的西南部，中性岩向酸性岩演化时，ΣREE渐减，而正铕异常渐增。这可以用主要是角闪石和少量斜长石、黑云母的分离结晶来解释。前面所讨论的部分熔融模型也与这些数据相一致。

（4）二长花岗岩和正长花岗岩

这两种岩石的 REE 含量范围如下（260 个样品平均值）：$\Sigma REE = 8\sim1977ppm$，$(La/Lu)_N = 0.54\sim137$，$Eu/Sm = 0.0009\sim1.07$。这类岩石又可分为：①弱至中等负铕异常的（Eu/

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

Sm=0.09～0.23)；②中等至强负铕异常的(Eu/Sm=0.0009～0.074)；③正铕异常的(Eu/Sm=0.41～10.7)；④很弱或无铕异常的(Eu/Sm=0.20～0.36)。其中第①组岩石的ΣREE和LREE/HREE比值变化范围有限；第②组岩石的REE含量范围较大，LREE/HREE比值低；第③组岩石的ΣREE低、LREE/HREE比值变化大；第④组岩石的ΣREE与LREE/HREE比值变化范围都大（详见表32）。在以上④组岩石中，以第②组岩石分布较普遍，而第③组岩石不多见。

与富斜长石的花岗岩类的模型相反，富碱性长石的花岗岩类的生成需要更富钾的源岩，在这种源岩中含有富钾的（如钾长石、白云母或黑云母)相。在这组岩石中的许多岩石具负铕异常，这需要在熔融和结晶过程中有更多的长石参加矿物/熔体的平衡中。还要求有更多长石的分离结晶模型以解释在有关侵入岩中负铕异常渐增的现象。代表与岩浆有关的许多堆积矿物的、具正铕异常的岩石在此系列中很少见，可能因为在这样粘性的岩浆中，晶体从岩浆中分离不完全。因而若出现正铕异常，则几乎不形成具有足够的堆积斜长石的岩石。与堆积斜长石混合的、具强负铕异常的熔体永远不会产生具正铕异常的岩石，除非堆积斜长石占优势。在野外工作中如不详细追索则难以发现富堆积矿物的小的豆荚体。

REE含量常随分异作用增强而降低，尤其是在一个给定岩套的最富SiO_2的岩石中。REE含量降低的原因可能是像褐帘石这样的富含REE的副矿物的分离结晶。

具有高LREE/HREE比值和无铕异常的岩石，需要在源岩中有石榴石而无大量斜长石。因此，榴辉岩可作为富碱长石花岗岩类的源岩。

变质的杂砂岩、千枚岩、石英闪长岩、英云闪长岩以及富硅的麻粒岩均可作为此组岩石的源岩。例如，石英闪长岩或花岗闪长岩经20%熔融可以产生未分异的二长花岗岩和正长花岗岩熔体（威斯康辛沃尔夫河岩基），得到的残留体成分为斜长石40～

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

65%、黑云母10～15%、磷灰石0.1～0.2%、角闪石 0.5%、辉石0～20%、橄榄石或石英0～10%。

至少需要包括许多长石的两阶段熔融或结晶模型来解释具有强负铕异常的岩石。原来由火成作用形成的、具负铕异常的源岩，可重新熔融并产生熔体中强的负铕异常。而斜长石的结晶又进一步使负铕异常增强。在这种源岩里，作为一个可能的相，很少包括石榴石，因为在多数这类岩石中，HREE含量相对较高。

无铕异常的这组岩石具有高的LREE/HREE比值，它需要石英榴辉岩或榴辉岩作为源岩。具微弱负铕异常的这组岩石允许源岩中有斜长石。一种模型假定，上地幔的钛闪石经熔融可产生石英二长岩或二长岩。

科罗拉多的斯帕尼什峰火成杂岩中高硅、富钾的花岗岩类的REE含量低，LREE/HREE比值也低，无铕异常。它们可能是由黑云母-斜长石-石英片麻岩或变杂砂岩经50%熔融而形成花岗质熔体，并留下含角闪石、榍石、石榴石、石英或斜长石的镁铁质残留体。推测由这样的源岩经50%熔融，并留下含石英（31%）、角闪石(60%)、石榴石（1%）与榍石（8%）的残留体，而所形成熔体的REE含量与在这些岩石中的REE实际含量相当。

在分离结晶作用方面，应充分认识到REE的绝对浓度可以由少量矿物(如榍石、褐帘石、角闪石或磷灰石)的分离结晶作用所控制。沃尔夫河岩基中的野外接触关系、矿物与化学成分（包括微量元素）的变化表明，大规模的未分异的沃尔夫河花岗岩是一母熔体，它的某些部分发生了分离结晶作用，形成了小规模的比隆基亚粗粒花岗岩与细粒花岗岩。沃尔夫河花岗岩浆的成分为：碱性长石（62%）、斜长石（31%）、角闪石（3%）、黑云母（3%）、磷灰石（0.5%)、锆石(0.05%)和褐帘石(0.03%)，它们经55%的分离结晶作用可形成比隆基亚粗粒花岗岩的REE、其它微量元素及主元素的含量。比隆基亚粗粒花岗岩必须含有90%的熔体和10%的堆积晶体。若假定是同一主要相的连续结

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

晶，则比隆基亚粗粒型岩浆的进一步结晶应产生比隆基亚细粒花岗岩。对于从粗粒花岗岩到细粒花岗岩中LREE渐降的现象，则归因于有更多的褐帘石晶出。

具无铕异常的富碱性长石的熔体，其形成模型主要是部分熔融而非分离结晶作用。因而，此种熔体常被看作为原始的熔体，并且假设经受了长石的分离结晶作用以产生具铕异常的共生岩石。

（三）花岗岩类的稀土元素地球化学特征

在上一节中，已提及部分花岗岩类的特征，现对花岗岩类REE地球化学特征综述如下。

1.稀土元素的丰度较高，据赫尔曼计算，该类岩石的ΣREE平均值为250ppm，约为玄武岩ΣREE的3倍。REE含量变化的趋势是：从岩浆演化的早期到中期阶段，ΣREE逐渐增高，但到晚期阶段ΣREE则逐渐降低。

2.轻稀土含量明显增高，ΣCe/ΣY从大于1至4以上，表明稀土元素分馏的程度较高。但在某些岩体中，ΣCe/ΣY≤1，ΣY相对富集。

3.与玄武岩相比，花岗岩的稀土球粒陨石标准化分布型式更加复杂多样。经常出现程度不同的负铕异常。REE分布型式主要有两种类型：①左高右低的较平滑的曲线，负铕异常微弱或无，如花岗岩化型、同熔型（I型）花岗岩即属于这一类型；②具有明显的负铕异常的“V”字形曲线，一般皆为左高右低，但也有左右一样高或左低右高的，如地壳重熔型（S型）幔源型（M型）或碱性花岗岩（A型）即属于这一类型。各类花岗岩的REE型式可参见第七章第二节。

4.稀土含量的增减变化与岩石化学成分有关，在富含挥发份的花岗岩中，REE与SiO_2的含量常为正消长关系，而在贫挥发份的花岗岩中则常具反消长关系（见图20、21）。

5.据中国科学院贵阳地球化学研究所计算我国华南花岗岩类RE_2O_3的平均含量为229ppm[6]，比A.G.赫尔曼计算的花岗岩的平均含量(250ppm)和A. П. 维诺格拉多夫所计算的平均值

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

(350ppm）都低。

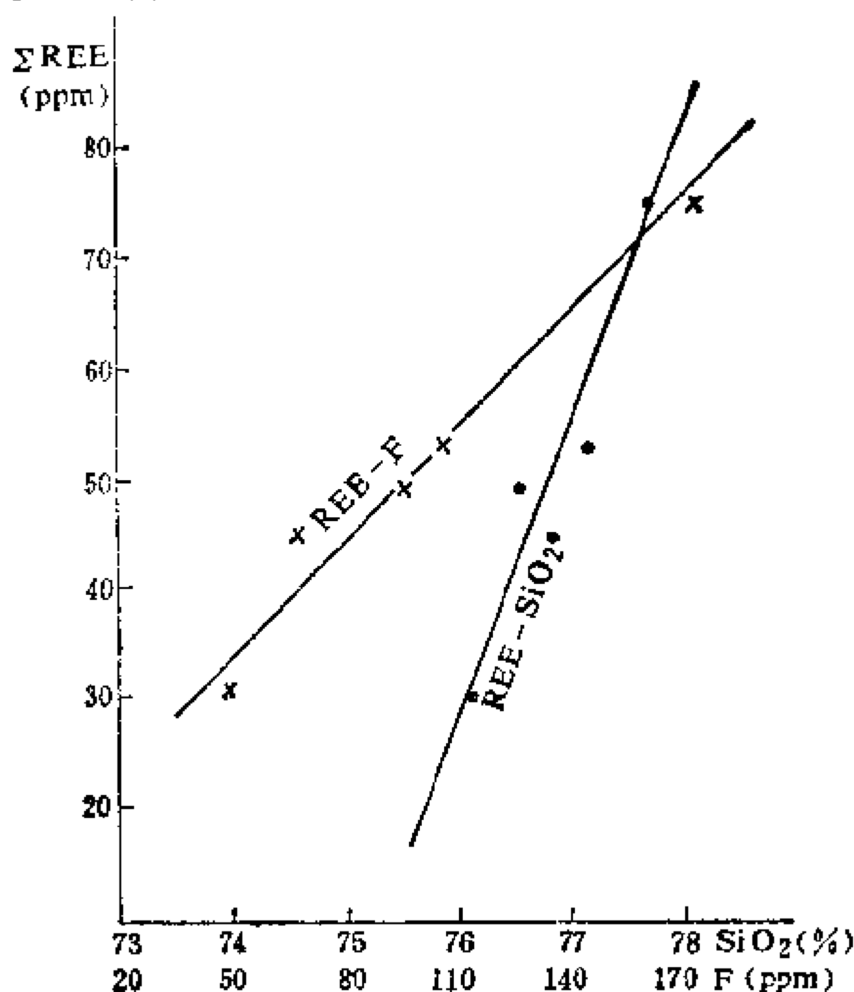


图20 广西平英含锡花岗岩中REE与F、SiO_2的正相关图解（据毛景文，1985）。

对早期-中期花岗岩浆演化过程中稀土元素地球化学特征可以联邦德国黑森林山区的花岗岩为例来说明。该区属于华力西造山带的摩尔丹鲁宾带。花岗岩出露于黑森林山的东南、西南及北部。中部主要由片麻岩组成。各个花岗岩体之间以及岩体与片麻岩之间皆为侵入接触关系，界线清晰。区内花岗岩的时代从上泥盆世到上石炭世，岩石类型从花岗闪长岩到碱性长石花岗岩。不同类型花岗岩的稀土含量变化很大，从斯普洛伦豪斯花岗岩的22ppm到阿尔布托花岗岩的215ppm，12个花岗岩的平均值为129ppm（表33）。不同类型花岗岩的稀土元素特征（无论是ΣREE或REE分布型式）与岩石的化学成分关系不十分明显，从图22可

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

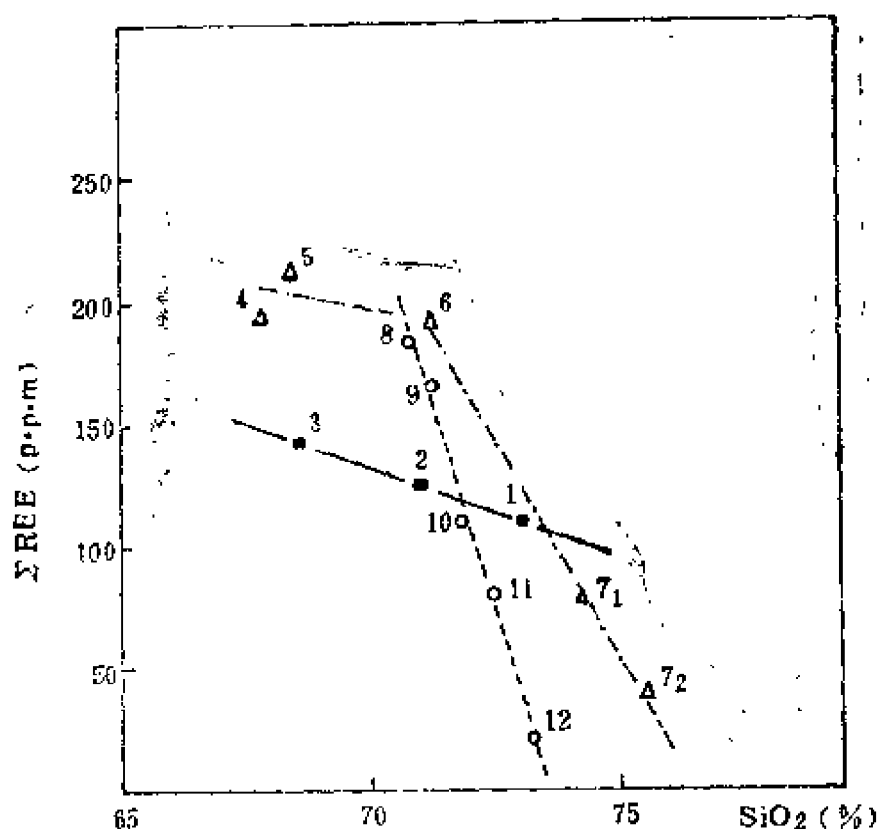


图21　黑森林山花岗岩中REE与SiO_2的负相关图解（据R.埃默曼等，1975[18]）。

表33　联邦德国黑森林山区花岗岩中稀土元素的平均含量(ppm)

岩　　体	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Yb	Lu	ΣREE	La/Yb	Eu/Sm
克列姆巴奇-席劳登豪斯花岗岩(A)	23	38	31	3.1	0.64	0.51	2.1	1.2	0.25	110	19.2	0.21
布劳恩花岗岩(B)	34	45	26	3.7	0.74	0.41	2.6	1.6	0.24	126	21.3	0.20
马尔什堡花岗岩(C)	38	52	31	4.2	0.86	0.74	2.7	1.5	0.23	143	25.3	0.20
圣布拉森花岗岩(D)	49	83	33	5.3	1.2	0.63	2.9	1.8	0.33	196	27.2	0.23
阿尔布托花岗岩(E)	55	82	45	6 0	1.2	0.72	3.9	2.8	0.37	215	19.6	0.20
席鲁齐舍花岗岩(F)	40	77	37	8.3	0.44	1.4	7.8	3.0	0.59	194	13.3	0.05
巴哈德花岗岩(G)	11	22	18	2.4	0 12	0.65	2.6	2.1	0.23	80	5.34	0.05

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表33

岩体	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Yb	Lu	ΣREE	La/Yb	Eu/Sm
劳姆扎奇花岗岩(H)	39	78	40	6.1	0.68	0.81	2.7	1.3	0.17	185	30	0.11
布勒托花岗岩(I)	57	51	35	5.0	0.56	0.87	2.9	1.4	0.38	167	40.7	0.11
谢巴奇花岗岩(J)	19	46	24	6.1	0.55	0.65	2.2	1.1	0.11	110	17.3	0.09
福巴奇岗岩(K)	16	32	17	3.3	0.25	0.41	1.9	1.0	0.08	80	16	0.08
斯普洛伦豪斯花岗岩(L)	2.8	6.8	4.4	1.5	0.03	0.39	1.6	1.0	0.11	22	2.8	0.02

注：此表据R.埃默曼等，1975[18]。

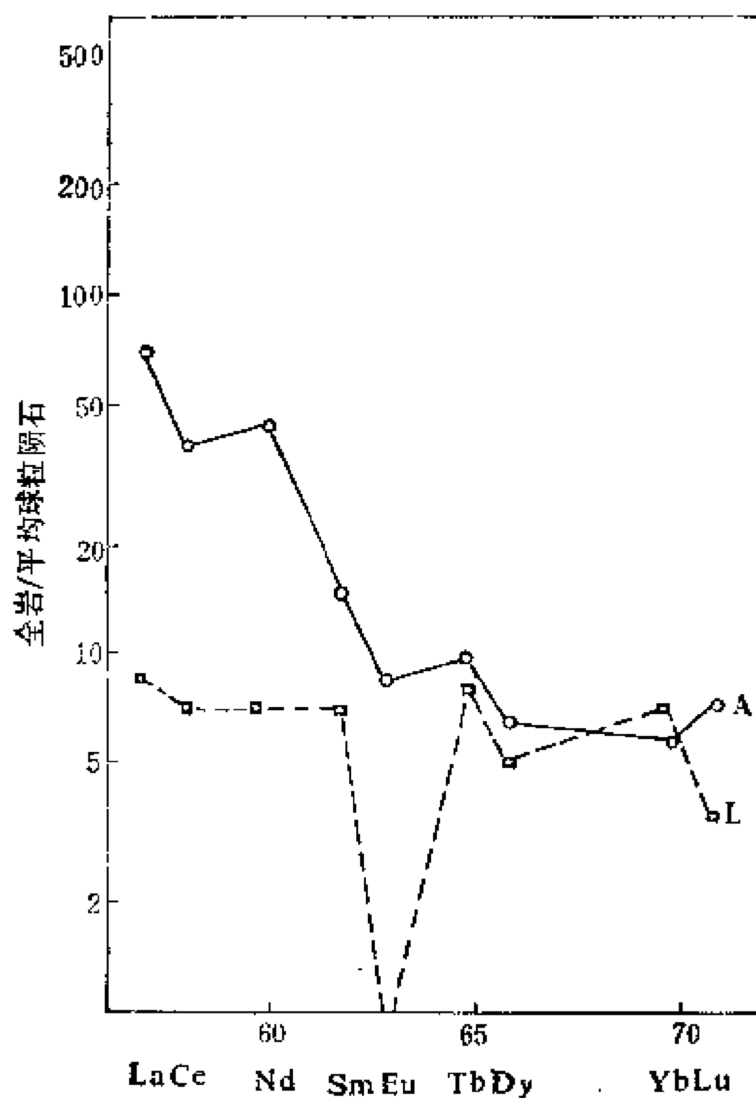


图22 区内A与L花岗岩的球粒陨石标准化REE分布型式（据R.埃默曼，1975[18]）。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

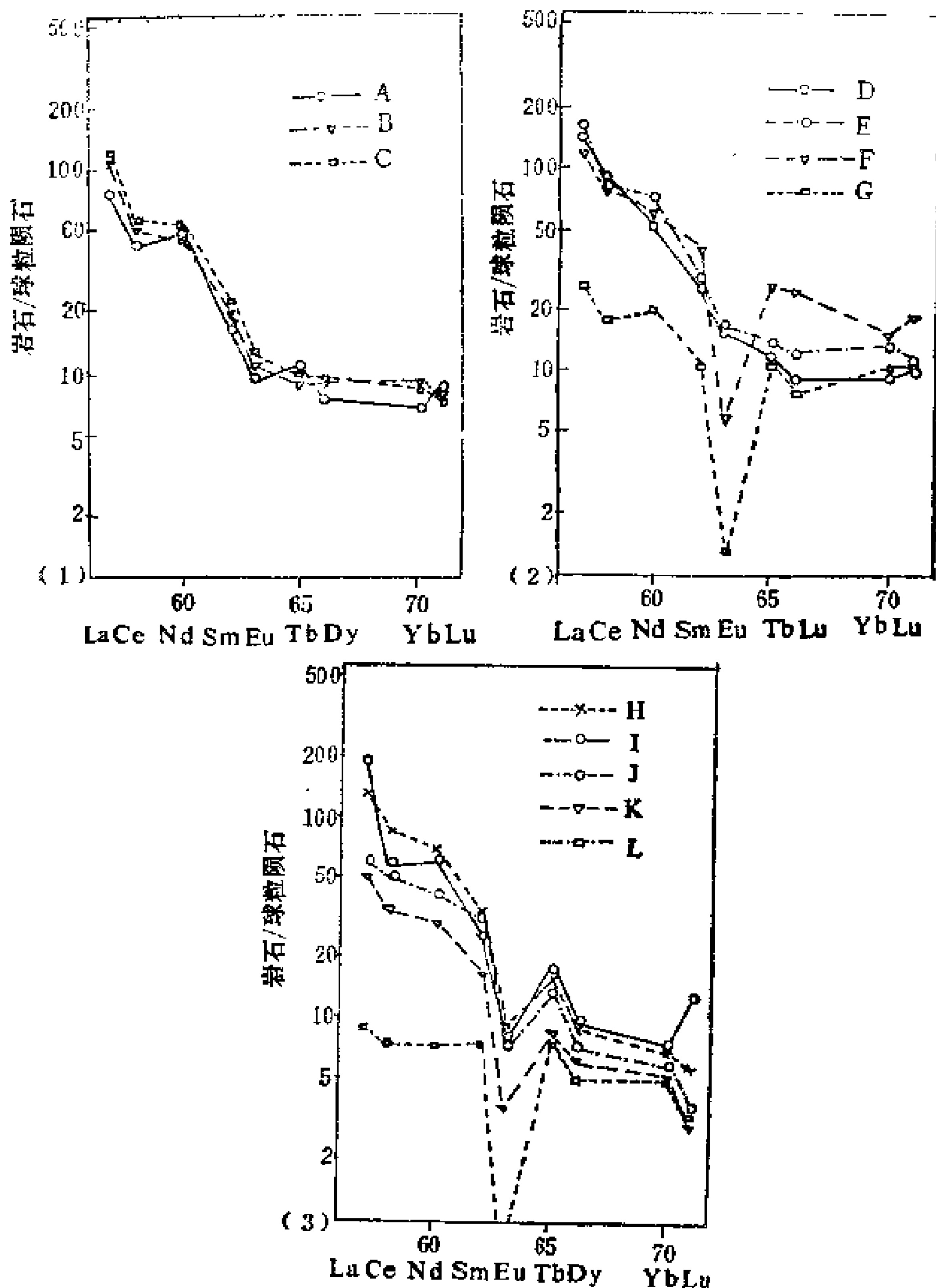


图23 黑森林山区花岗岩的球粒陨石标准化REE型式

（据R.埃默曼等，1975[18]）

(1)西南部花岗岩，(2)东南部花岗岩，(3)北部花岗岩。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

看到，区内最老的克列姆巴奇-席劳奇登豪斯花岗岩（A）和最年轻的斯普洛伦豪斯花岗岩（L）虽然具有类似的化学成分，但REE分布型式却完全不同。经研究查明花岗岩的REE特征与其形成时代密切相关，如从早到晚，ΣLa-Lu一般是逐渐增高，到上石炭世出现下降；REE分布型式从左高右低的较平滑的曲线到负铕异常明显的“V”字形曲线，铕的亏损更加强烈（见图23）。

在地壳重熔型花岗岩浆的晚期分异产物中，稀土元素地球化学具有与早期分异产物完全不同的特点。如果说，在早期产物中，从早期到晚期，REE丰度渐增，ΣCe/ΣY渐降，负铕异常渐强，即稀土元素呈顺向演化，而在晚期产物中，从早期到晚期，REE丰度渐降，ΣCe/ΣY渐增，负铕异常渐弱，即稀土元素呈逆向演化。后一种情形见诸于我国华南若干富含有色金属与稀有金属的花岗岩中。现以湖南香花岭地区花岗岩为例来进行论述。

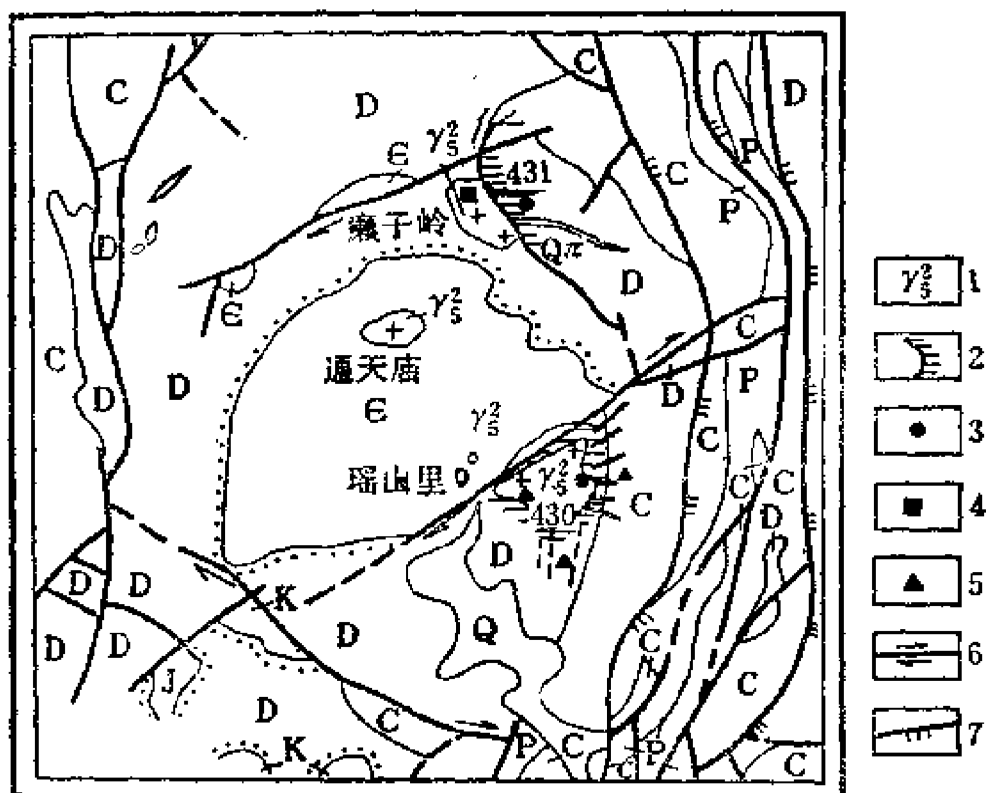


图24　香花岭地区地质略图（据湖南冶金二三八勘探队）
1—燕山中晚期花岗岩；2—大理岩化含铍条纹岩；3—铌钽矿床；4—钨矿床；5—铅锌矿床；6—平移断层；7—压扭性逆断层

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

该区属于华南加里东褶皱系的湘南坳陷的通天庙穹窿背斜部位（见图24）。在穹窿核部附近出露有燕山中晚期的若干小岩体，即尖峰岭(430)、癞子岭、通天庙、瑶山里花岗岩以及(431)黄玉霏细斑岩、石英斑岩、花岗斑岩岩墙等。经研究确定上述小岩体与431岩墙为地壳重熔型岩浆晚期分异而成，且为同源同期不同阶段侵入的产物。物探资料表明，在穹窿核部应有一隐伏的花岗岩基，其与已出露的若干小岩体可能构成一复式岩体。

对该地区若干花岗岩体的全岩、430岩体内的主要造岩矿物、黄玉霏细斑岩岩墙以及岩体附近的围岩等28个样品的稀土分析结果列入表34、35、36。通过对比，可看出等离子光源光谱法对低含量样品的分析误差较大。采用赫尔曼的22个球粒陨石平均值所作的稀土球粒陨石标准化分布型式见图25～30。

从上述资料可看到下列事实：

1.从早到晚（如各岩体自下而上，或从癞子岭岩体到431岩墙）ΣREE逐渐降低，ΣCe/ΣY逐渐增大。

2.各岩体的La/Yb比值变化不大。

3.各岩体的稀土球粒陨石标准化分布型式大致相同。皆属于略向右倾的、具有明显负铕异常的“V”字型类型。从早期到晚期负铕异常逐渐减弱。

4.在Д.А.米涅耶夫图解（图31）上，可见本区稀土从早期到晚期呈“逆向”演化，即由富ΣSm-Ho与ΣEr-Lu向富ΣLa—Nd的方向演化。

5.本区各岩体与围岩的稀土球粒陨石标准化分布型式完全不同，后者为明显向右倾斜的较平滑的曲线（见图27）。

6。430岩体各带中造岩矿物稀土分析结果（表36）表明，云母类矿物（尤其是岩体下部的黑鳞云母）是稀土的主要携带者，钾长石、斜长石与石英中的稀土含量较低。造岩矿物与全岩的稀土球粒陨石标准化分布型式很相似，从岩体下部向上部各带，各类造岩矿物中的ΣCe/ΣY与δEu亦不断增大。特别有趣的是斜长石也具有明显的负铕异常。对于每一类造岩矿物来说，其矿物/全岩

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表34　香花岭花岗岩体及围岩的稀土含量及有关参数

样　号	样品名称及位置	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
G1	430岩体7带花岗岩	44.66	106.62	13.23	46.24	16.12	0.28	16.58	2.55
G6	同　上	56.24	137.86	17.33	59.71	20.89	0.35	21.10	3.28
G15	同　上	50.01	119.21	14.77	50.29	17.43	0.29	17.71	2.78
G2	430岩体6带花岗岩	26.37	66.74	7.83	23.40	7.57	0.16	6.36	1.12
G8	430岩体[illegible]带花岗岩	19.03	48.93	5.81	15.59	4.82	0.14	3.45	0.66
G9	同　上	18.93	50.43	5.51	14.00	4.21	0.11	3.15	0.63
G4	430岩体4带花岗岩	6.06	21.59	2.36	5.08	1.48	0.07	0.73	0.20
G7	430岩体3带花岗岩	2 26	8 26	1 05	2.44	0.72	0.08	0.44	0.16
G17	癞子岭岩体边缘相岩石	37.61	88.01	10.76	35.65	11.81	0.21	11.71	1.91
G20	同　上	44.77	110.71	13.46	43.23	12.67	0.10	11.97	3.02
G18	癞子岭岩体内部相岩石	41.39	95.58	11.62	39.33	10.07	0.09	10.62	2.69
G11	瑶山里岩体内部相岩石	24.90	66.62	7.47	24.51	8.54	0.21	8.51	1.52
G12	瑶山里岩体边缘相岩石	18.73	48.02	5.35	13.57	4.17	0.12	3.40	0.74
G21	黄玉霏细斑岩内部带岩石	2.98	8.58	1.05	2.10	0.53	0.01	0.24	0.16
K9—2	黄玉霏细斑岩边缘带岩石	3.34	15.38	1.39	[illegible]	0.86	0.06	0.56	0.21
K9—3	同　上	4.60	11.26	1.06	2.46	0.48	0.06	0.32	0.07
G13	瑶山里岩体附近寒武系板岩	74.10	135.70	16.56	59.22	12.96	2.33	10.98	1.39
G14	瑶山里岩体附近寒武系石英砂岩	41.34	83.10	8.86	32.47	7.11	1.21	5.85	0.80

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

样号	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	ΣCe/ΣY	La/Yb	δCe	δEu
G1	23.15	6.33	15.02	2.13	19.77	2.68	121.63	446.99	1.03	2.26	0.91	0.06
G6	29.95	8.43	20.25	2.97	28.23	3.76	181.11	591.40	0.98	1.99	0.92	0.06
G15	25.94	7.17	16.79	2.41	23.17	3.06	148.09	499.12	1.02	2.16	0.91	0.06
G2	9.91	2.71	6.88	1.02	10.77	1.25	42.79	214.88	1.59	2.45	0.96	0.08
G8	5.58	1.48	3.79	0.63	6.63	0.82	18.69	136.05	2.28	2.87	0.96	0.11
G9	5.19	1.38	3.57	0.56	6.19	0.76	19.06	133.66	2.30	3.06	1.02	0.10
G4	1.30	0.36	1.05	0.18	2.72	0.30	2.05	45.58	4.12	2.23	1.19	0.20
G7	0.44	0.16	0.36	0.08	0.86	0.21	0.88	18.40	4.13	2.63	1.11	0.44
G17	18.17	5.04	11.99	1.74	16.07	2.1[illegible]	100.20	353.07	1.09	2.34	0.90	0.06
G20	19.40	5.14	13.37	2.59	17.86	2.45	82.80	383.53	1.42	2.51	0.93	0.03
G18	17.66	4.72	11.83	2.17	14.32	1.91	91.90	355.59	1.25	2.89	0.90	0.03
G11	13.43	3.73	8.66	1.25	11.64	1.40	72.35	254.83	1.02	2.14	1.01	0.08
G12	6.85	1.85	4.80	0.81	8.71	1.18	20.25	138.55	1.85	2.15	0.99	0.10
G21	0.45	0.11	0.36	0.14	1.40	0.19	0.84	19.14	3.92	2.13	1.01	0.08
K9—2	0.63	0.24	0.59	0.16	1.59	0.33	0.76	29.13	4.75	2.10	1.49	0.27
K9—3	0.44	0.14	0.22	0.14	1.38	0.10	0.70	23.45	5.66	3.33	1.03	0.48
G13	9.64	2.67	5.71	0.77	5.27	0.54	52.67	390.51	3.36	14.06	0.78	0.54
G14	5.16	1.50	2.99	0.51	2.77	0.39	26.03	220.09	3.78	14.92	0.87	0.62

注：1.分析方法为等离子光源光谱法；

2.分析者为中国地质科学院岩矿测试技术研究所伍新宇等。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表35　　8个样品的中子活化分析结果

样号	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
G1	40.6	105.4	53.8	9.05	0.09	2.92	18.4	2.64
G4	6.3	21.4	5.8	0.90	<0.03	0.17	2.54	0.40
G7	2.4	7.0	2.3	0.27	<0.03	0.05	0.62	0.13
G8	17.1	47.6	17.2	3.3	<0.03	0.67	6.4	0.91
G11	21.9	70.0	30.9	6.45	<0.03	1.72	11.6	1.64
G18	42.9	107.4	53.0	10.54	0.05	2.06	15.8	2.24
G21	3.4	8.0	1.4	0.22	<0.03	0.09	0.83	0.21
G22 (K9—2)	3.5	12.0	<1	0.09	<0.03	<0.06	2.67	0.37

注：分析者为成都地质学院三系核子地球物理勘探研究室重纯函。

表36　　430岩体各带中造岩矿物的稀土含量及有关参数

样号	样品名称及位置	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
G1—1	七带的黑鳞云母	102.1	257.8	31.66	109	33.37	<0.12	34.91	7.82
G2—1	六带的黑鳞云母	68.96	163.5	16.48	44.75	10.16	<0.06	8.43	1.71
G8—1	五带的铁锂云母	31.79	80.32	9.63	27.52	7.66	<0.06	6.41	1.51
G7—1	三带的锂白云母	6.8	23.29	2.67	6.01	1.5	<0.06	1.06	<0.3
G6—2	七带的钾长石	5.79	10.34	1.16	3.88	1.47	<0.06	2.03	0.65
G8—2	五带的钾长石	6.32	15.75	1.67	4.64	1.41	<0.06	1.03	<0.3
G2—3	六带的斜长石	7.41	18.32	1.96	6.68	2.46	<0.12	2.42	0.86
G7—3	三带的斜长石	1.40	3.10	<0.3	1.30	0.20	0.013	0.12	<0.03
G6—4	七带的石英	2.91	8	1.13	3.42	1.13	<0.12	1.13	<0.3
G2—4	六带的石英	6.66	18.82	1.89	5.32	1.52	<0.05	1.[illegible]	0.24

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表36

样号	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	ΣCe/ΣY	La/Yb	δEu
G1—1	51.13	11.51	30.96	6.27	36.86	5.34	210.5	929.35	1.35	2.77	0.01
G2—1	11.18	2.39	6.62	1.34	9.48	1.39	38.12	384.57	3.77	7.27	0.02
G8—1	9.55	2.1	5.98	1.33	9.53	1.59	35.33	230.31	2.14	3.34	0.03
G7—1	1.46	0.33	0.87	0.18	2.06	0.37	4.53	50.49	3.52	2.82	0.15
G6—2	6.28	1.62	4.00	0.76	4.53	0.68	39.91	83.28	0.37	1.28	0.12
G8—2	1.83	0.4	1.13	0.26	1.94	0.24	5.94	42.92	2.28	3.26	0.15
G2—3	4.79	1.11	3.07	0.67	4.72	0.72	21.08	76.39	0.91	1.57	0.17
G7—3	0.20	0.012	0.13	0.023	0.42	<0.1	0.66	8.01	3.72	3.33	0.29
G6—4	2.02	0.57	1.34	0.24	1.96	0.53	11.29	36.69	0.86	1.48	0.34
G2—4	1.75	0.42	1.11	0.22	1.67	0.32	7.24	48.44	2.42	3.99	0.14

注：1.分析方法为等离子光源光谱法；

2.分析者为中国地质科学院岩矿测试研究所任新宇。

的稀土分布型式十分相似（见图32）。

综合以上事实，可得出下列结论：随着岩浆演化与分异结晶作用的进行，稀土含量逐渐降低（在这里，SiO_2与REE为同步消长关系），ΣCe/ΣY逐渐增大，负铕异常逐渐减小。关于本区REE在米涅耶夫图解上呈"逆向"演化的原因，中国科学院贵阳地球化学所曾提出是由于自交代作用强烈所致[6, 293]。他们认为："在未发育自交代作用的情况下，单一岩体或复式岩体由早

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

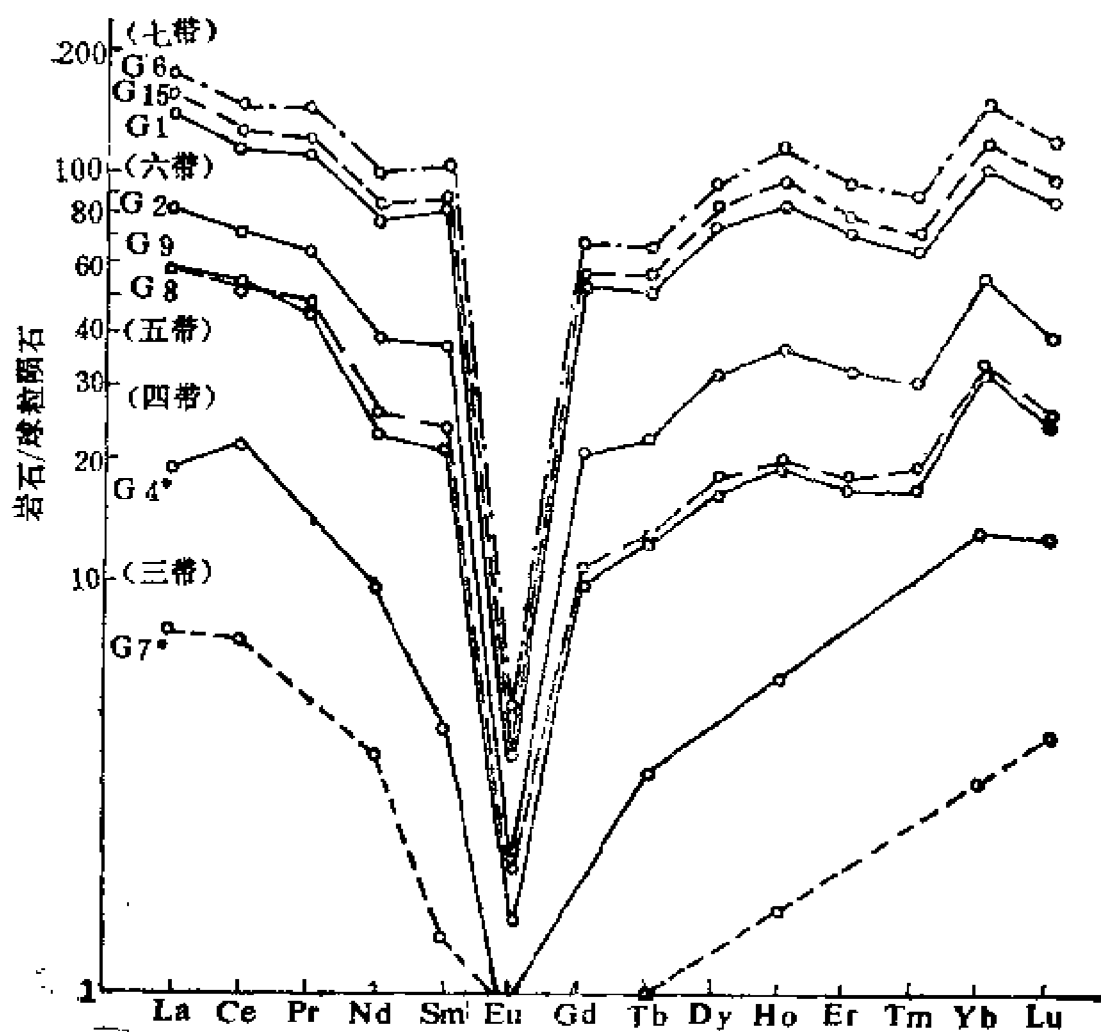


图25　430岩体的球粒陨石标准化REE型式

（*表示用中子活化分析值作图，下同）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

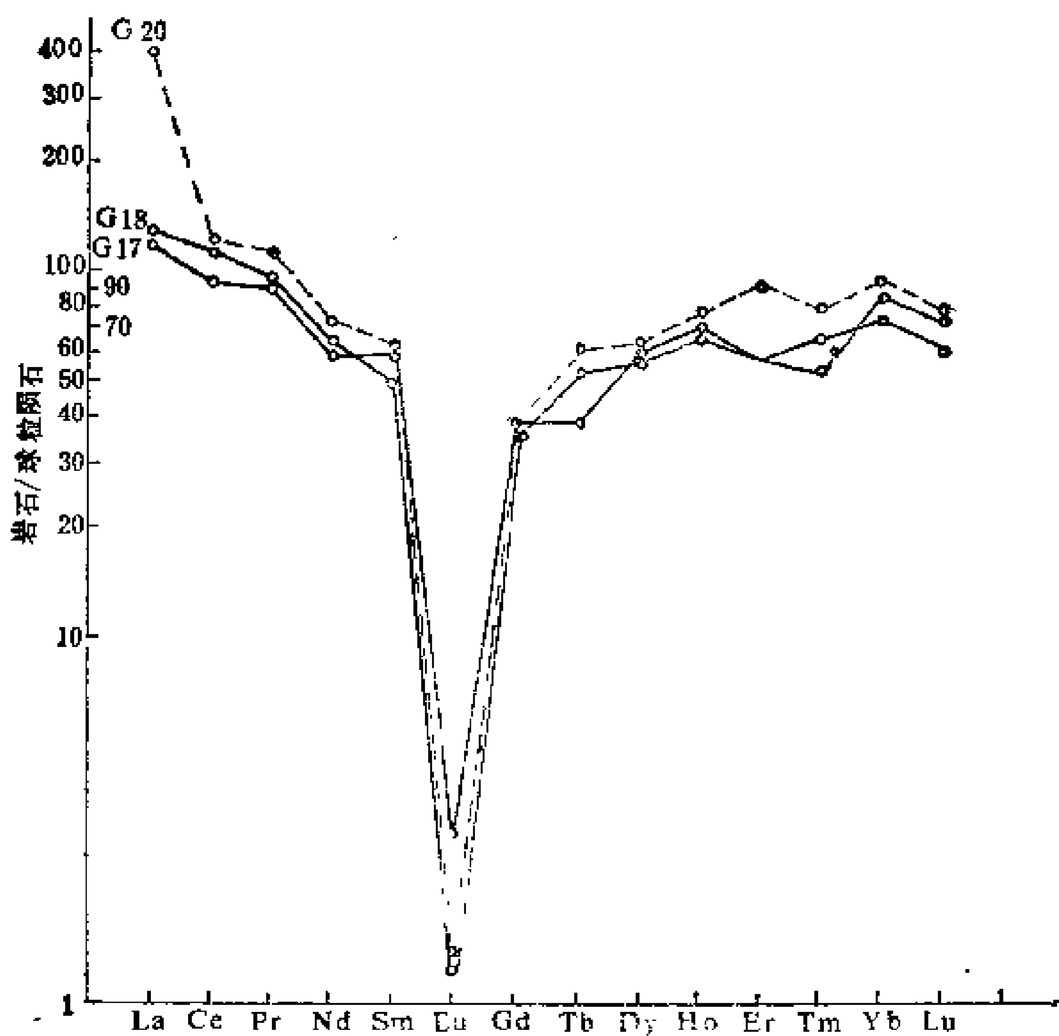


图26 瘌子岭岩体的球粒陨石标准化REE型式

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

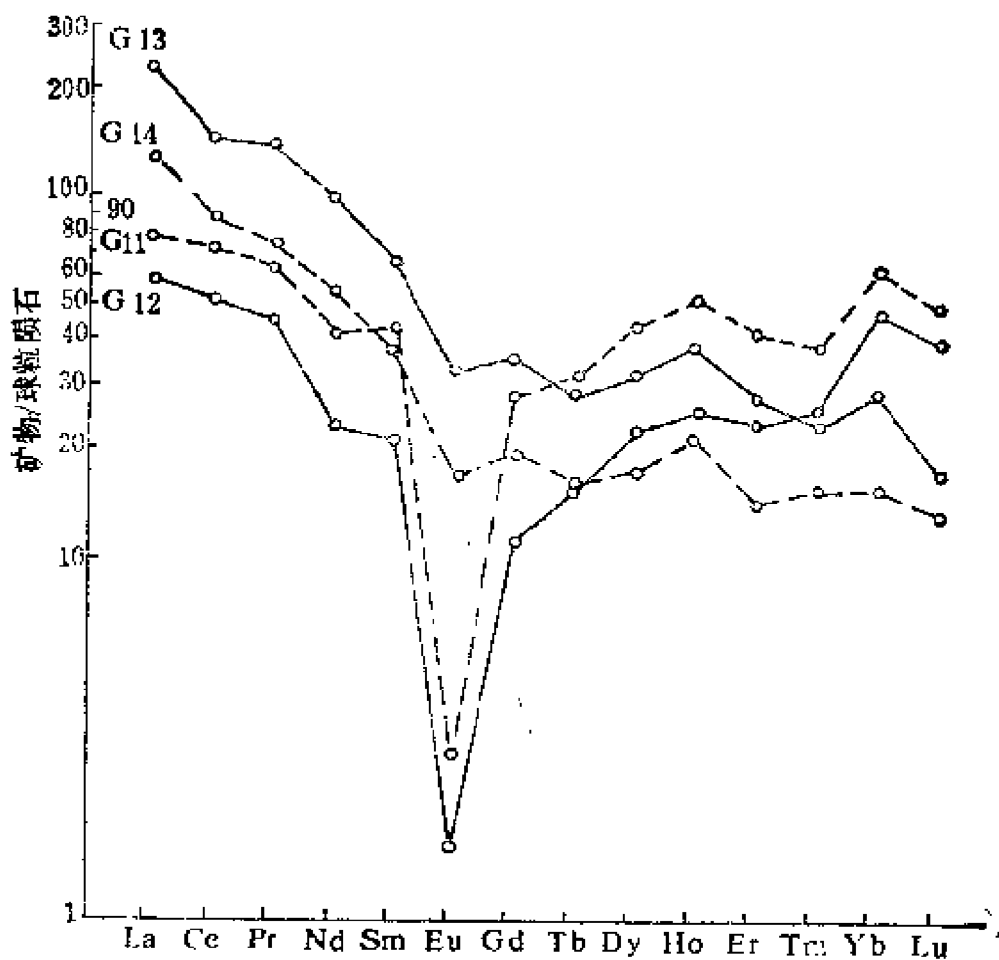


图27　瑶山里岩体(G11、G12)及围岩(G13、G14)的球粒陨石标准化REE型式

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

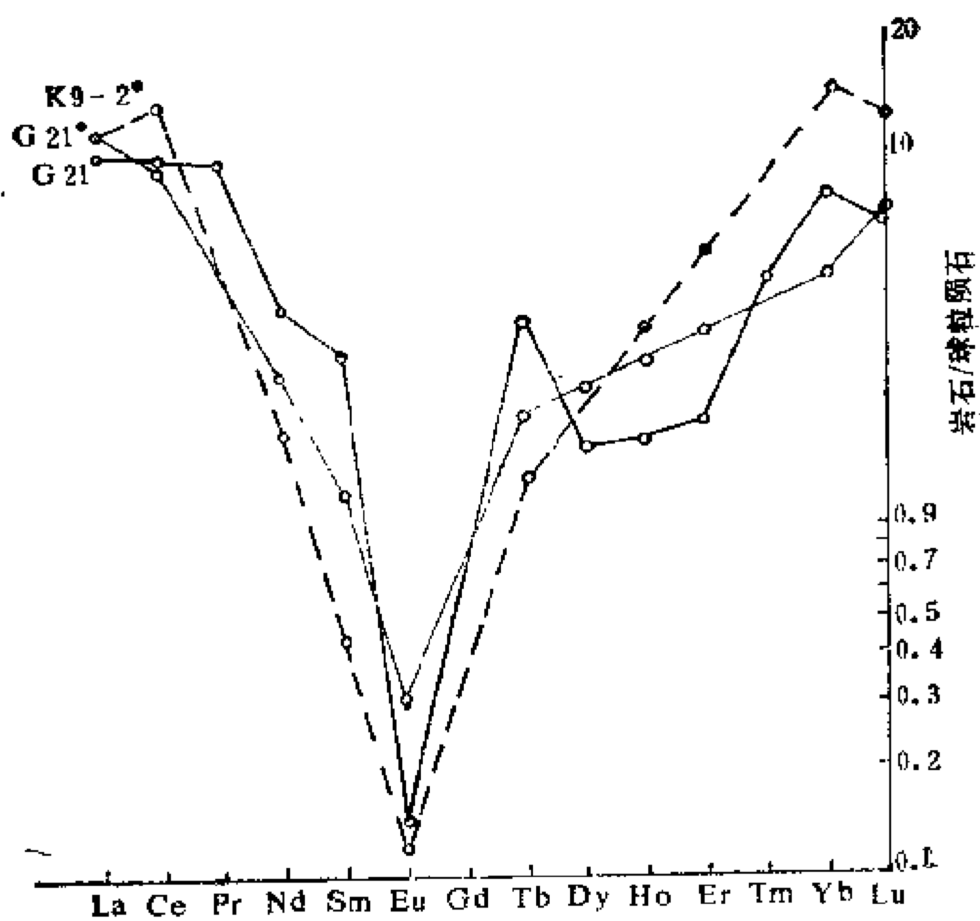


图28　431岩墙的球粒陨石标准化REE型式

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

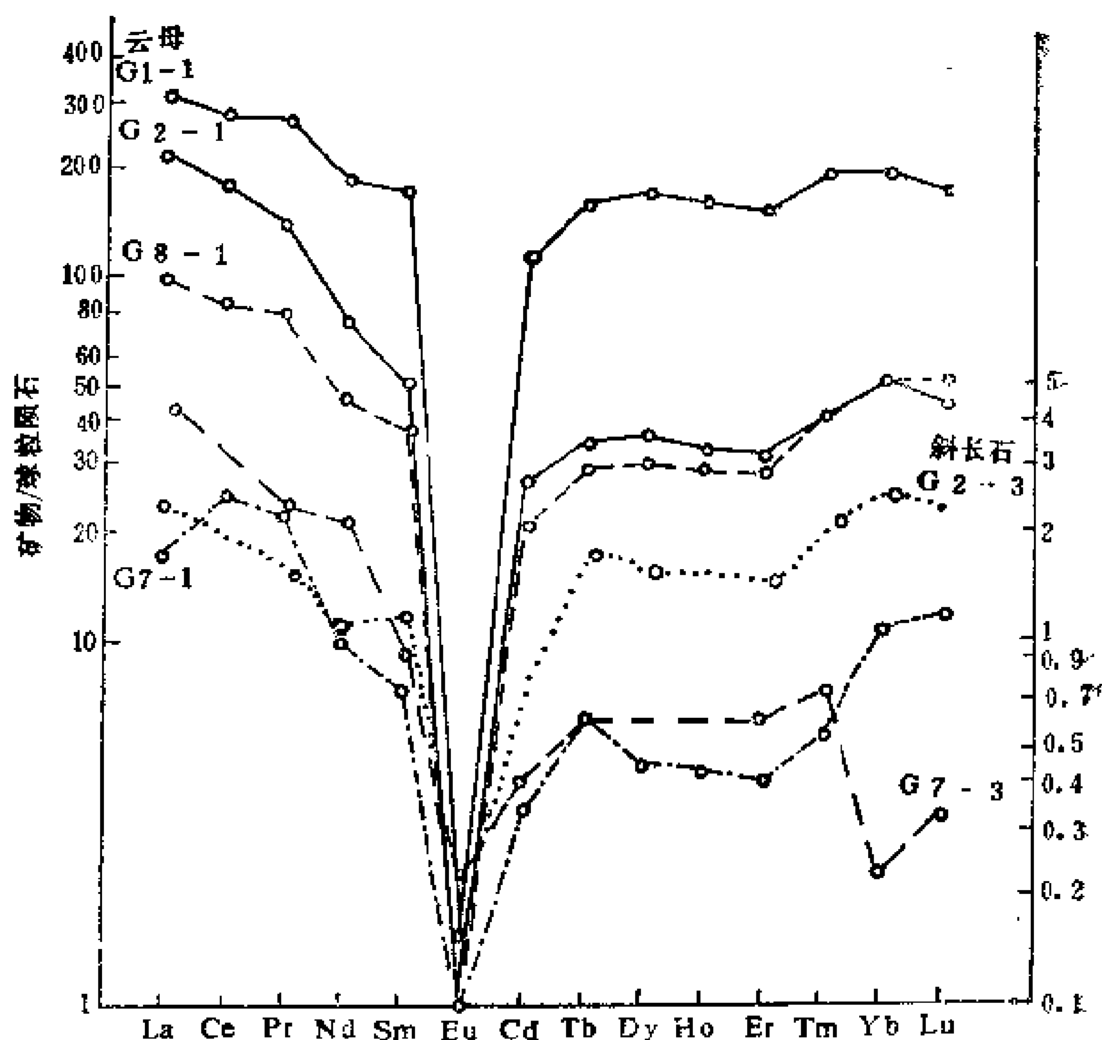


图29　430岩体各带中云母与斜长石球粒陨石标准化REE型式

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

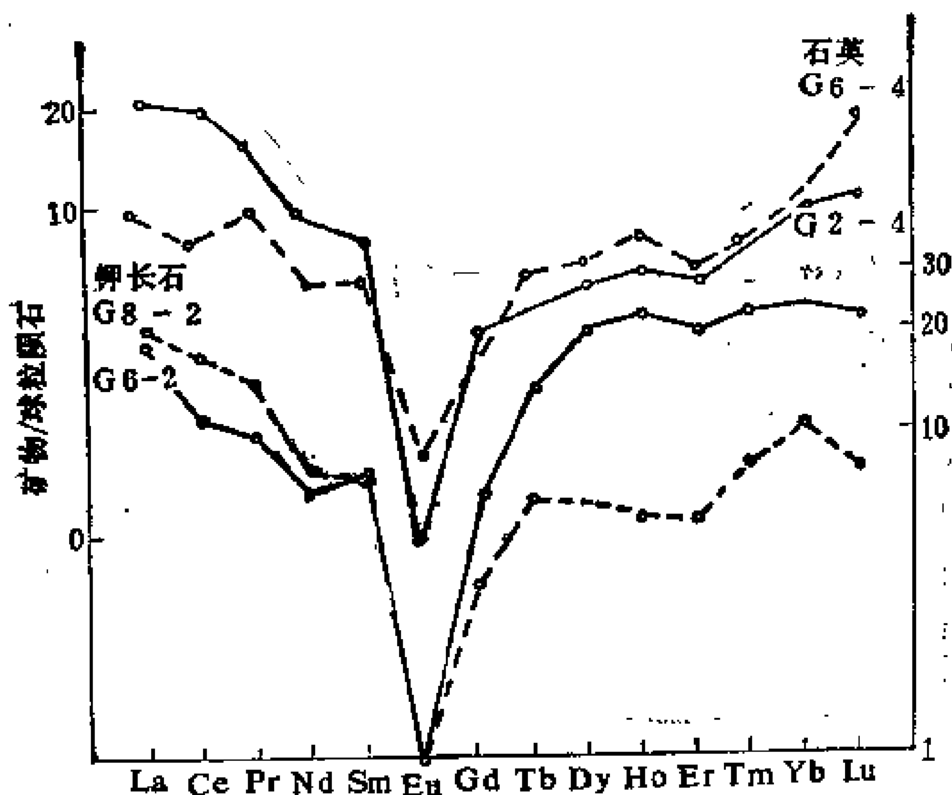


图30　430岩体各带中钾长石与石英球粒陨石标准化REE型式

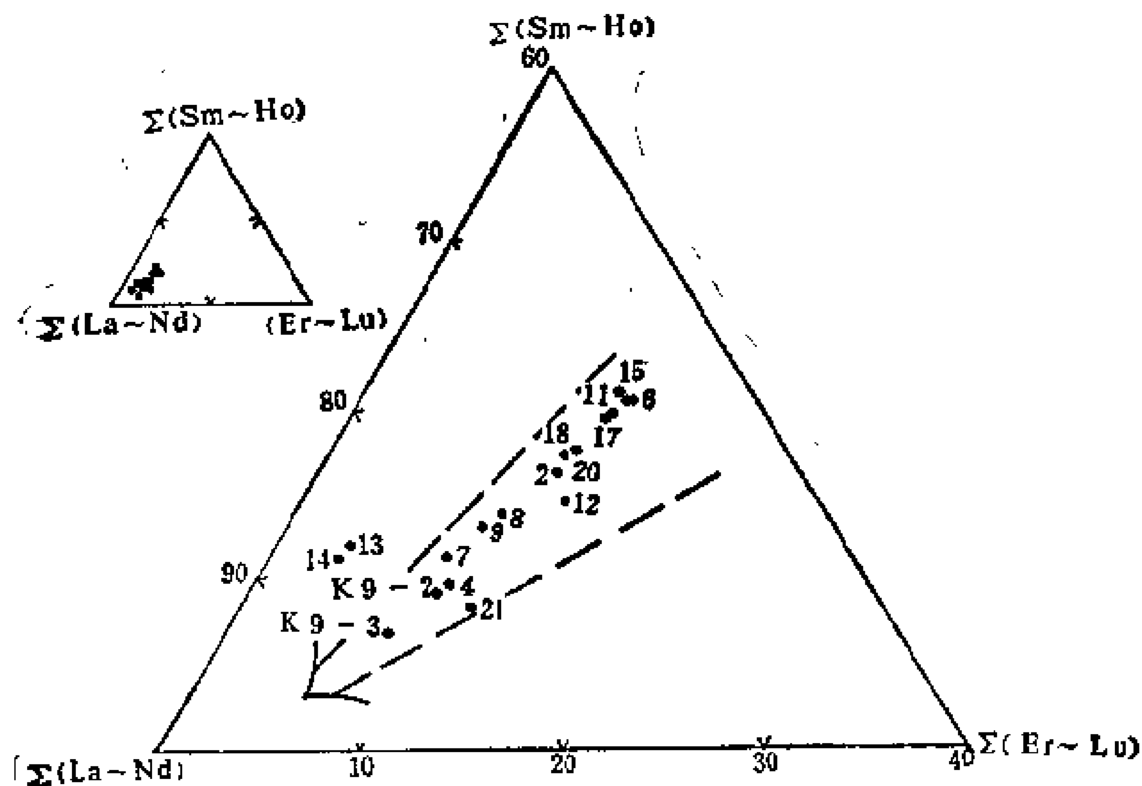


图31　香花岭地区花岗岩中REE的演化趋势（样品名称参见表34）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

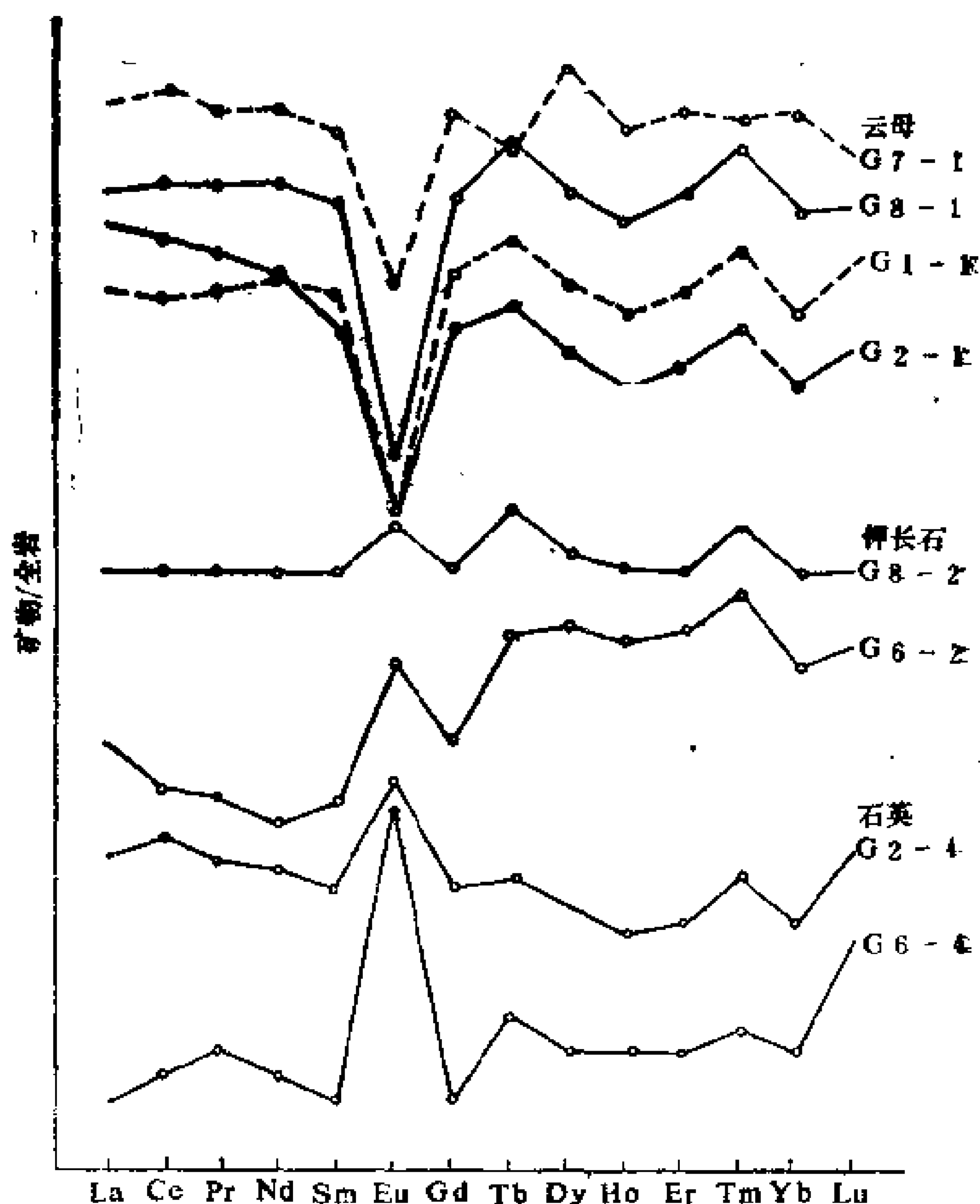


图32　430岩体矿物/全岩的REE型式

期向晚期的演化，其稀土配分乃沿中线❶向右上方发展（即“顺向”演化，如701岩体），而在自交代作用强烈发育的岩体中，其方向相反（如430岩体）。”但作者认为，单一或复式岩体中REE呈“顺向”或“逆向”演化的根本原因，并非岩体中有无

❶指稀土三角图解的顶角Σ(La~Nd)至Σ(Sm~Ho)与Σ(Er~Lu)之中点间的连线。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

自交代作用或其作用程度的强弱，而是取决于岩体分异结晶作用过程中岩石化学条件，亦即岩石酸碱度条件的演变。例如，701岩体中发育了强烈的白云母化与萤石-氟碳钙钇矿化等自交代作用，但由于岩浆演化是朝着酸性增强的方向，故其中的REE呈“顺向”演化。类似的情况还见于江西的赣华岩体与湖南的望湘岩体。应该说，华南的多数岩体中REE都呈“顺向”演化。仅有少数岩浆分异晚期所形成的岩体中REE呈“逆向”演化。430岩体即是一例。该岩体自下而上各带中的碱金属含量渐增，而SiO_2的含量逐渐降低，这反映了在岩浆分异结晶过程中，自下而上，岩石的酸性相对减弱，碱性相对增强。由于稀土元素的碱性从La到Lu逐渐减弱（RE^{3+}的离子电位从La到Lu由2.83增至3.54），在碱性较强的介质中有利于ΣCe的聚集，在酸性较强的介质中有利于ΣY的聚集，因此在各带中分别富集了不同的稀土元素，从而形成了REE的逆向演化。钾长石、石英（岩浆期结晶的矿物）中ΣCe/ΣY的变化（见图30）也证明REE的逆向演化是由岩浆分异结晶作用而不是自交代作用所引起的。关于岩体自下而上负铕异常逐渐减弱的原因，可能与Eu的地球化学特性有关。因为在酸性介质及还原条件下，部分Eu^{3+}可还原成Eu^{2+}，后者的碱性较REE^{3+}的强得多（Eu^{2+}的离子电位＝1.83），从而导致二者的分离。斜长石中出现负铕异常的原因有二：一是斜长石中含Ca很低；二是熔体中Eu亏损较厉害。同类矿物的矿物/全岩稀土分布型式的相似性表明REE在各类矿物中的分配系数相近似（参见分配系数一节）。430岩体上部（3、4带中）具有弱的正铈异常（见表34）可能与蚀变作用有关。至于岩体与围岩中REE型式的不同则说明岩体并非由直接围岩生成，而是由陆壳上部物质经部分熔融与分离结晶作用的方式形成[83]。

下面对江西701离子吸附型REE矿床的基岩—燕山期黑云母或白云母花岗岩中的REE地球化学特征作一简述。

701矿区内的花岗岩明显受东西构造带与北北东向（新华夏系）构造的复合控制（图33）。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

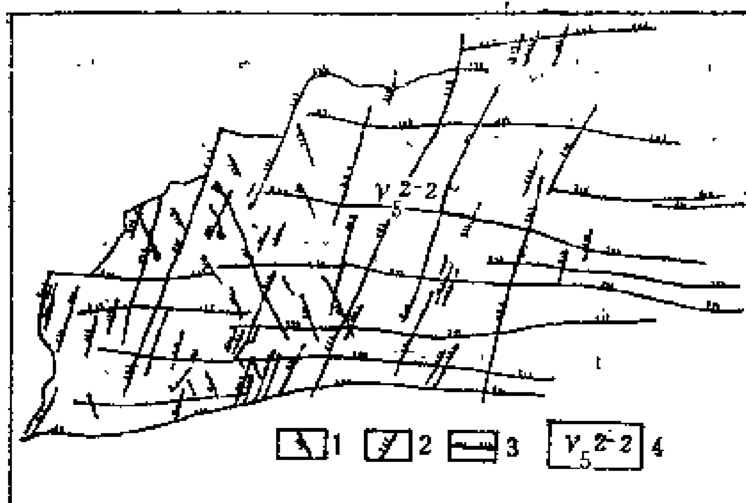


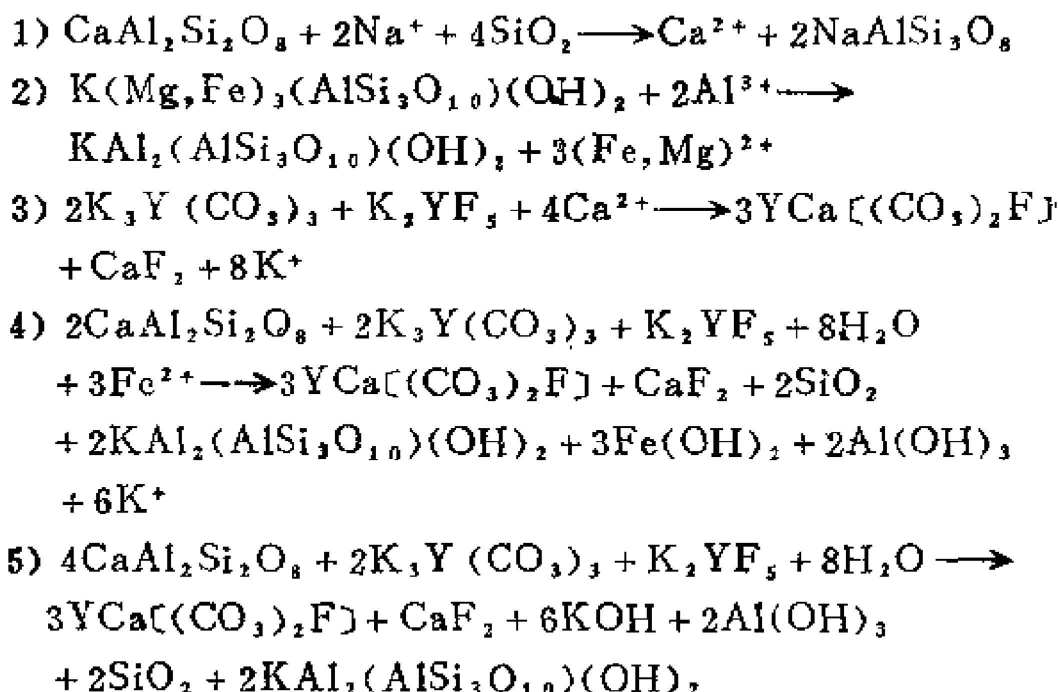
图33　701矿区花岗岩的构造控制（转引自杨岳清等，1981）
1—扭性断裂；2—北北东向扭压性断裂；
3—东西向扭压性断裂；4—燕山早期第二阶段花岗岩

通过综合研究，初步认为白云母花岗岩是黑云母花岗岩自交代作用的产物。黑云母花岗岩中LREE含量相对较高，$\Sigma Ce/\Sigma Y = 0.78$，稀土矿物以独居石、磷钇矿为主，其含量较高；而白云母花岗岩中HREE含量相对较高，$\Sigma Ce/\Sigma Y = 0.4 \sim 0.28$，REE矿物种类较多，以含氟碳钙钇矿为主，其次为钛钇矿、砷钇矿、硅铍钇矿等，但独居石与磷钇矿的含量很少。

当岩浆演化到R^{2+}(指Fe^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}等)、Ti/Si、Ca/Na较低，並富含F、CO_2、H_2O等挥发份时(如701岩体)因岩石化学条件有利，加之REE丰度较高，REE的成矿能力显著增强。除少部分REE在岩浆早期呈磷钇矿、独居石析出外，大部分REE与F、CO_2结合成稳定的可溶性络合物保存于溶液中，从而推迟了REE的矿化时间。到自交代作用的萤石化阶段时，呈氟碳钙钇矿大量沉淀。在701岩体的白云母花岗岩薄片内，可见氟碳钙钇矿多呈浸染状分布于萤石中，说明二者基本同时形成。这种萤石-氟碳钙钇矿连晶主要分布于白云母中，或产于白云母与石英、斜长石、钾长石等的粒间，尤其是在白云母化“不彻底”的部位（常构成白云母、褐铁矿、萤石、氟碳钙钇矿的特定共生组合），氟碳钙钇矿的矿化较强。少量的萤石-氟碳钙钇矿连晶产于斜长石的粒

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

间，或在斜长石晶体内部呈环带状分布。上述现象可能表明：从蚀变黑云母中提供Fe及从斜长石中供给Ca以作为REE络合物分解所必需的沉淀剂。其成矿过程可以下式表示。



1) $CaAl_2Si_2O_8 + 2Na^+ + 4SiO_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2NaAlSi_3O_8$

2) $K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2 + 2Al^{3+} \longrightarrow$
$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2 + 3(Fe,Mg)^{2+}$

3) $2K_3Y(CO_3)_3 + K_2YF_5 + 4Ca^{2+} \longrightarrow 3YCa[(CO_3)_2F]$
$+ CaF_2 + 8K^+$

4) $2CaAl_2Si_2O_8 + 2K_3Y(CO_3)_3 + K_2YF_5 + 8H_2O$
$+ 3Fe^{2+} \longrightarrow 3YCa[(CO_3)_2F] + CaF_2 + 2SiO_2$
$+ 2KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2 + 3Fe(OH)_2 + 2Al(OH)_3$
$+ 6K^+$

5) $4CaAl_2Si_2O_8 + 2K_3Y(CO_3)_3 + K_2YF_5 + 8H_2O \longrightarrow$
$3YCa[(CO_3)_2F] + CaF_2 + 6KOH + 2Al(OH)_3$
$+ 2SiO_2 + 2KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$

在自交代作用中，除后来从溶液中带入REE等成矿元素外，原含在造岩矿物中的稀有元素也可以活化，形成新的矿物。如701白云母花岗岩中已查明属于钇易解石族的新变种－钛钇矿 $(Y,Dy)(Ti,Nb,Ta)_2(O,OH)_6$ 总是与白云母密切连生与互相穿插，这充分说明它是在白云母化的过程中生成的。其成分中的Ti、Nb、Ta可以来自被交代的黑云母，而REE可来自黑云母或交代溶液[36]。

在701白云母花岗岩中还查明了一种较罕见的REE矿物—砷钇矿 $(Y,Dy)[AsO_4]$。如果说氟碳钙钇矿或钛钇矿在白云母花岗岩中呈面型分布，则砷钇矿的分布非常局限，仅在岩体西端的边部，其分布似乎受北北东向的断裂控制，但无论在水平方向或垂直方向上，矿化强弱极不均匀。同时，砷钇矿的结晶习性亦与其他REE矿物明显不同，呈微晶集合体产出，在显微镜下见其常与晚期石英呈连体。上述事实充分说明，砷钇矿是属于晚期热液阶段交代作用的产物[34]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

二、风化作用中的稀土元素地球化学

一般认为，在沉积作用中会使岩浆分异演化造成的稀土元素分馏再度均一化。但不能因此而掩盖在风化作用中REE的变化。研究表明，在风化作用中REE也发生一定的分馏。

（一）大陆风化作用中REE的行为

研究查明，在湿热气候条件下，随着风化作用的进行，REE可以被活化。Ю.А.巴拉索夫(1964)等首先指出，在强风化作用中，REE是不稳定的。他们研究了俄罗斯地台两组沉积物中的REE含量，一组是在干旱条件下形成的，另一组是在潮湿风化作用中形成的。他们发现在干旱条件下形成的泥质岩石和砂质岩石的REE丰度相似。虽然在与其有关的碳酸盐岩石中REE含量较低，但LREE/HREE比值却相近。相反，在潮湿条件下形成的粘土含REE比砂岩高一倍半以上，沉积物中的LREE/HREE比值则按粘土、砂岩和碳酸盐岩石的顺序减少。巴拉索夫等认为这两组沉积物间REE含量的差异是由于潮湿条件下REE的活化作用，这种潮湿条件产生了强烈的化学风化作用。他们认为，HREE可形成比LREE更易溶的重碳酸盐和有机络合物，故HREE优先迁移至溶液中。

后来，布尔科夫和波德波林娜(1967)发现在酸性条件下，当花岗岩类岩石受风化而成高岭土时，REE（特别是LREE）被活化。伦克因和切尔茨(1976)指出，在新西兰某些土壤中的铁锰质结核内常富集Ce，还可能富集其他REE。马克西莫维克和罗德赛特(1976)曾报道，在希腊和南斯拉夫的一些铝土矿床中，REE向着底部方向有所富集。

也有人提到在较冷的气候条件下，弱化学风化作用也会使REE活化的证据。罗德赛特和罗森维斯特(1971)论述了挪威一个风化片麻岩中云母内的REE含量，它是整个风化片麻岩中REE丰度的3～7倍(图36)。EDTA可从这些云母中除去大部分REE的事实(见图36)表明，REE在进一步风化、侵蚀和运移的过程中易

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

受化学变化的影响。有趣的是，他们发现，在风化片麻岩的云母中，原子序数为偶数的HREE比奇数的HREE明显占优势，甚至在标准化以后仍然如此（见图34）。这是因为在风化作用中，各个

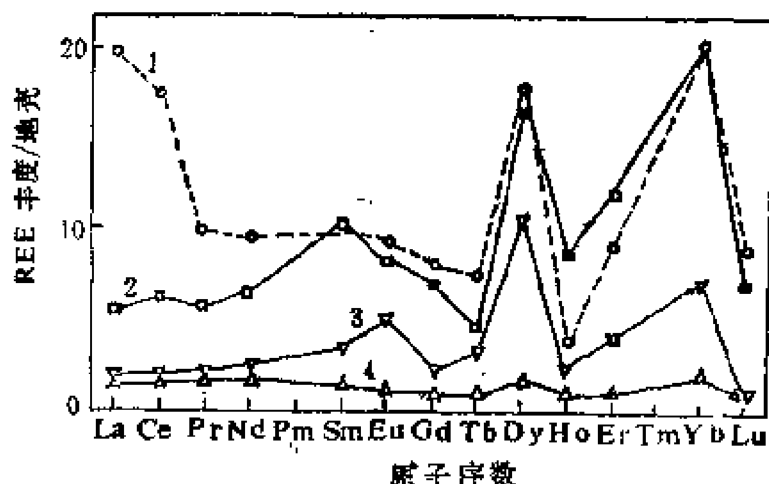


图34 挪威努梅达的风化糜棱片麻岩及其白云母等与地壳REE丰度的对比（据罗德赛特等，1971）

1—白云母；2—黑云母；3—糜棱片麻岩；4—经EDTA处理过的白云母

REE在溶液中的行为不一定相同，彼此可以有差异。

在风化作用中，REE活化的条件尚待深入研究。但pH无疑是控制REE活动性的重要因素之一。布隆等（1955）发现，在酸性条件下，REE易于从粘土中迁出，但是在中性或碱性条件下，他们则被固定在原处。

关于REE在风化作用中的动态，我国许多专家曾进行了详细的研究[20、19]。在南方湿热气候条件下，化学风化作用强烈，有利于风化壳型REE矿床的形成。根据原岩中所含稀土矿物在风化作用中的稳定性又可分为两类，一类是含独居石、磷钇矿等晶格能较高的稀土矿物，它们在风化作用中很稳定，REE不易从其中迁出，因而易形成重矿物型的风化壳与各种砂矿床；另一类是含氟碳钙钇矿等晶格能较低的稀土矿物，它们在风化作用中不稳定，很容易释放出大量的RE^{3+}离子，而风化壳中的粘土矿物因破键等原因需要吸附阳离子以维持其电价平衡，RE^{3+}与K^{+}、Na^{+}等相比具有较大的吸附能，因此RE^{3+}离子除少部分

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

随地表水流失外，大部分向下淋滤。随着风化作用不断地向下侵蚀，风化壳经历了淋滤－剥蚀的反复作用，遂形成有工业意义的离子吸附型REE矿床。就我国华南所见，这类矿床既有以ΣY为主的矿床，也有以ΣCe为主的矿床，其原岩是花岗岩或酸性火山岩等。但不论是哪类矿床或原岩，REE在风化壳内的成矿机制基本相同。其特点是REE以简单阳离子的形式吸附于多水高岭石（或称埃洛石），高岭石等粘土矿物上（参见表37、38、39）。粘土矿物主要由长石风化而来，矿化稀土则主要由氟碳钙钇矿、氟碳铈矿、褐帘石、磷稀土矿与硅铍钇矿等提供（参见表40）。据水化

表37　离子交换树脂对701矿床粘土中REE的吸附率

树脂类型	样品名称	粘土中稀土含量(%)	树脂吸附TR_2O_3量(%)	交换率(%)
阳离子树脂	468高岭土	0.389	0.2784	71.75
阳离子树脂	409高岭土	0.3968	0.3176	80.04
阴离子树脂	468高岭土	0.69	0.003	0.43
阴离子树脂	409高岭土	0.3968	0.005	1.26

注：此表转引自杨岳清等，1981[20]。

表38　701矿床等粘土中的稀土在一个当量NaCl溶液中的淋出率

样号	粘土矿物名称	粘土矿物中TR_2O_3%	NaCl溶液淋洗下来的稀土	
			TR_2O_3%	淋出率(%)
400—1高岭石脉	高岭石	0.248	0.248	100
组合样	高岭土	0.2306	0.2112	91.57
468	高岭土	0.563	0.547	97.16
171—3	水云母粘土	1.00	0.958	95.80
汶—12—6	铁多水高岭石	1.896	1.852	97.7
8344	高岭土	0.549	0.5056	95.6

注：此表转引自杨岳清等，1981[20]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表39　　江西701和H区矿床中REE的赋存状态

赋存状态	矿物名称	701白云母花岗岩风化壳			H区花岗斑岩风化壳		
		矿物含量(%)	TR_2O_3含量(%)	TR_2O_3占有(%)	矿物含量(%)	TR_2O_3含量(%)	TR_2O_3占有(%)
离子吸附相	高岭石类粘土矿物	23.06	0.304	78.59	43.81	0.418	91.03
	白云母（水化）	4.77	0.11	5.89			
	黑云母（水化）				1.61	0.029	0.23
	磁褐铁矿				3.90	0.0433	0.65
	小计			84.48			91.94
稀土矿物相	磷钇矿	0.0017	59.87	0.78			
	独居石	0.0003	60.63	0.21	0.0091	65.13	2.97
	钛钇矿	0.00172	32.41	0.63			
	硅铍钇矿	0.0002	50.87	0.13			
	氟碳铈矿磷稀土矿等	实测单矿物回收率为25.33 %			0.00945	74.77	3.53
	小计			6.83			6.50
类质同象及微包体	钾长石	25.83	0.007	2.03	17.00	0.005	0.86
	石　英	45.85	0.0075	3.86	34.00	0.0046	0.39
	白云母	4.77	0.02	1.07			
	黑云母				1.61	0.0393	0.32
	含稀铁土石	0.006	4.84	0.32			
	赤褐铁矿	0.0239	0.609	0.16			
	小　　计			7.44			1.66
	总　计			98.75			100.00

注：1．此表据杨岳清等，1981[20]；

2．701矿床中的磷钇矿与钛钇矿皆由尹道玲发现，并作了许多研究。

学分析。在701矿床的若干浅井内，水样的pH值多在5.5左右，而在地表溪流中pH较大(7～8.4)，这表明地下水呈弱酸性，有利于RE^{3+}在风化剖面上迁移，而地表水呈弱碱性，不利于RE^{3+}

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表40

701等矿床REE矿物中的REE成分

稀土成分		701					H区						L区
		氟碳钙钇矿	砷钇矿	钛钇矿	磷钇矿	独居石	蚀变独居石	磷稀土矿	土状稀土矿物(?)	异相硅钛铈矿	氟碳钙铈矿	氟碳铈矿	褐帘石
稀土总量	TR_2O_3		47.61	32.41	59.87	60.63	57.82	57.2	26.86	39.74			24.52
稀土分量	La_2O_3	3.16	0.08	0.33	0.33	19.3	46.27	29.70	6.16		强选择性铈族矿物	强选择性铈族矿物	强选择性铈族矿物
	CeO_2	7.94	1.63	1.68	0.06	44.00	7.62	25.01	62.44	63.36			
	Pr_6O_{11}		0.30	0.46	0.10	5.07	7.62	4.89					
	Nd_2O_3	5 62	1.15	2.08	0.44	19.40	29.58	23.80					
	Sm_2O_3	4.17	2.28	3.19	1.11	4.86	3.15	2.67					
	Eu_2O_3					0.06	0.01	0.17	1.32				
	Gd_2O_3	5.50	6.66	6.93	5.46	2.85	1.38	2.91	10.70				
	Tb_4O_7	1.10	1.45	1.74	1.11	0.40							
	Dy_2O_3	8.51	10.02	14.00	9.20	1.14	0.55	1.22	1.67				
	Ho_2O_3	2.13	1.45	2.28	1.58	0.02	0.17	0.13					
	Er_2O_3	1.86	5.67	6.86	6.12	0.30	0.20	2.56	6.16				
	Tm_2O_3	0.96	1.13	1.07	1.07								
	Yb_2O_3	7.75	5.30	8.38	5.96		0.30						
	Lu_2O_3		0.81	1.18	1.07								
	Y_2O_3	51.39	61.47	49.6[illegible]	66.39	2.60	3.15	6.54	11.50				
计		99.99	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	99.60	99.95				

注：此表转引自杨岳清等，1981[20]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

大量被地表径流带走，因此，RE^{3+}是在弱酸性的条件下，由于地下水长期向下的渗滤作用而发生迁移富集的。关于REE在水中的迁移形式问题，王贤觉等认为主要呈$RE(C_2H_3O_2)_3nH_2O$的形式迁移，其理由是此种稀土含水醋酸盐在水中具有很大的溶解度，如$Ce(C_2H_3O_2)_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$在100毫升冷水中可溶解26.5克，$Y(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$的溶解度为9.03g/100ml等等[19]。但作者认为他们可能未考虑到地下水的实际成分，很多分析结果表明，其中常含有大量的Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-等成分，而它们与RE^{3+}形成的化合物在水中的溶解度也很大，如$CeCl_3$在100ml冷水中可溶解100g，YCl_3为78g/100ml，$YCl_3 \cdot 6H_2O$为217g/100ml，

表41　　701矿床中小于0.076毫米各粒级粘土中稀土含量

粘土自然粒径(mm)	重量(g)	TR_2O_3(%)	稀土占有率(%)
0.076～0.05	5.8	0.102	1.55
0.05～0.04	9.6	0.105	2.64
0.04～0.03	13.0	0.214	7.29
0.03～0.02	15.0	0.332	13.05
0.02～0.015	11.5	0.4	12.06
0.015～0.01	15.0	0.472	18.55
0.01～0.005	18.0	0.492	23.21
<0.005	11.6	0.712	21.65
合　计	99.5		100.00

注：此表转引自杨岳清等，1981[20]。

$Ce(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$为11.87g/100ml等等[7]，因此RE^{3+}在地下水中完全可以呈上述形式运移，而呈含水醋酸盐形式迁移的可能性甚小。另外，部分REE（特别是LREE）还可呈自由离子的形式迁移。关于离子吸附型矿床的成矿条件，除了必须具备有利的原

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

生稀土矿化形式和气候条件外，还须具备有利的地貌条件。事实表明，低矮平缓的丘陵地形对矿床的形成有利，而陡峭的山峰地形，因风化产物多遭剥蚀故难以形成矿床。关于REE在风化壳中的分布富集规律可归纳为以下4点：①在水平方向上，REE含量与风化壳的厚度成正比，在低缓山头部位，风化壳厚度大，REE含量较高，而在陡坡与沟谷中则相反(图35)；②在垂直剖面上，REE主要富集于全风化层的中上部，向上、向下都趋于贫化(图36)。在地表残坡积层中，由于磨蚀pH值较低以及雨水向下

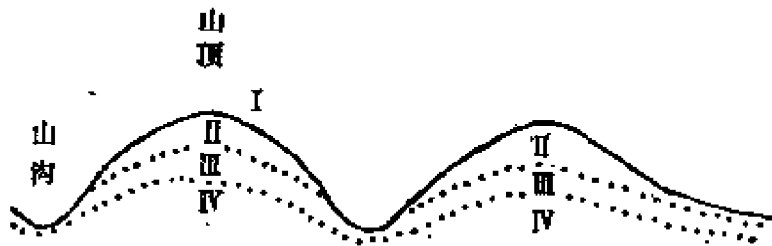


图35 701风化壳剖面示意图

I—残坡积层；II—全风化层；III—半风化层；IV—基岩

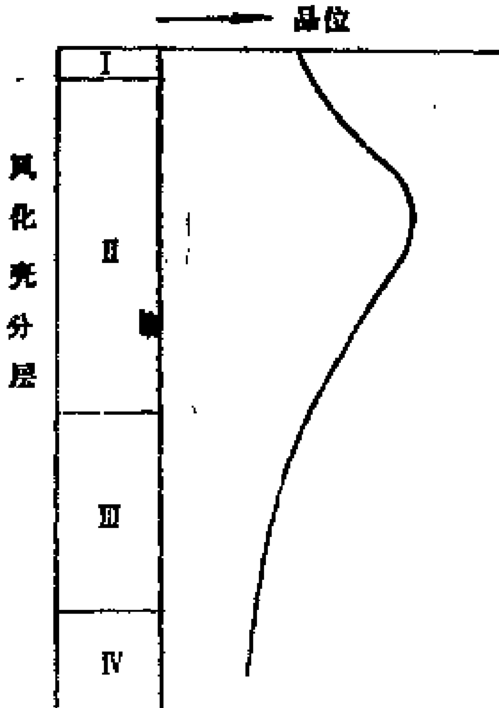


图36 701矿床中REE品位变化示意图

I—残坡积层；II—全风化层；III—半风化层；IV—基岩

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表42　701与H矿床各风化带及基岩中的REE成分

矿区	岩性	风化带	La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Sm_2O_3
701	白色白云母花岗岩风化壳	残积带	3.96	22.72	1.48	4.27	
		强风化带	2.46	1.84	1.23		
		弱风化带	1.42	1.14	0.63	2.10	1.35
		白色白云母花岗岩	4.76	5.95	2.38	15.48	
	肉红色白云母花岗岩风化壳	残积带	2.46	2.50	1.20	5.45	3.22
		强风化带	3.01	3.22	1.03	4.04	0.34
		弱风化—全风化带	1.91	1.38	1.74		
		肉红色白云母花岗岩	3.50	8.64	1.71	6.00	2.16
	矿区黑云母花岗岩风化壳	残积带	8.39	9.09	2.59	6.86	
		强风化带	7.91	6.10	2.10	7.98	0.81
		强风化带（下部）	4.18	9.65	2.05	8.50	3.22
		强风化带	6.81	19.58	1.96	2.35	
		黑云母花岗岩	7.55	22.03	2.59	11.66	
H矿区	凝灰熔岩风化壳	残积带	9.90	75.10	2.66	7.77	0.89
		强风化带（上部）	24.70	18.50	7.10	26.30	5.42
		强风化带（中部）	23.63	17.75	6.47	24.62	5.19
		强风化带（下部）	20.30	11.53	5.96	23.60	5.70
		灰紫色凝灰熔岩	18.4	35.65	5.09	10.18	
	花岗斑岩风化壳	残积带	26.46	36.80	6.07	21.91	2.71
		强风化带（上部）	37.54	7.41	8.83	31.11	4.61
		强风化带（下部）	25.88	13.45	5.27	17.26	4.10
		弱风化带	24.44	25.77	6.52	25.38	3.97
		花岗斑岩	17.96	42.73	6.36	4.48	1.22

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表42

矿区	岩性	风化带	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Tb_4O_7	Dy_2O_3
711	白色白云母花岗岩风化壳	残积带		3.51	0.43	5.62
		强风化带		4.92		
		弱风化带		6.88	0.75	7.37
		白色白云母花岗岩		1.19		11.90
	肉红色白云母花岗岩风化壳	残积带		5.66	1.00	7.58
		强风化带	0.24	4.37	0.87	7.63
		弱风化—全风化带	1.74	4.44		17.43
		肉红色白云母花岗岩	0.07	5.25	1.03	7.42
	矿区黑云母花岗岩风化壳	残积带	0.84	6.10		
		强风化带		4.64	0.88	6.76
		强风化带（下部）	0.08	4.87	0.89	6.43
		强风化带		4.07		8.61
		黑云母花岗岩		1.13		5.28
H区	凝灰熔岩风化壳	残积带	0.23	0.73	0.03	0.39
		强风化带（上部）	0.57	3.42	0.40	2.09
		强风化带（中部）	0.52	3.75	0.53	2.69
		强风化带（下部）	0.69	5.05	0.90	3.83
		灰紫色凝灰熔岩	0.79	3.63		10.18
	花岗斑岩风化壳	残积带	0.36	1.36	0.14	0.65
		强风化带（上部）	0.57	2.27	0.23	1.18
		强风化带（下部）	0.63	4.71	0.73	4.01
		弱风化带	0.78	2.71	0.18	1.50
		花岗斑岩	0.22	2.91		3.58

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表42

矿区	岩性	风化带	HC_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3
701	白色白云母花岗岩风化壳	残积带	1.28	3.83	1.24	4.27	0.61
		强风化带	2.09	6.14	2.70	4.92	1.23
		弱风化带	1.67	4.12	0.91	3.86	0.60
		白色白云母花岗岩		3.57		5.95	1.19
	肉红色白云母花岗岩风化壳	残积带	1.69	4.34		4.01	0.56
		强风化带	1.99	4.49	1.12	4.49	0.76
		弱风化—全风化带	1.10	5.08	1.58	3.27	
		肉红色白云母花岗岩	1.81	4.21	1.16	4.43	0.63
	矿区黑云母花岗岩风化壳	残积带	1.14	3.81	1.14	3.05	2.06
		强风化带	1.84	3.75	0.16	3.99	0.73
		强风化带（下部）	1.52	3.56		2.99	0.47
		强风化带	1.02	3.13	1.57	3.13	
		黑云母花岗岩		3.89		5.71	
H区	凝灰熔岩风化壳	残积带		0.12	0.25		0.05
		强风化带（上部）	0.25	0.80	0.18	0.45	0.11
		强风化带（中部）	0.39	1.03	0.22	0.50	0.10
		强风化带（下部）	0.55	1.41	0.31	0.65	0.16
		灰紫色凝灰熔岩	0.52	1.13	2.27	1.13	
	花岗斑岩风化壳	残积带	0.08	0.25	0.16	0.07	0.05
		强风化带（上部）	0.15	0.44	0.13	0.23	0.03
		强风化带（下部）	0.68	1.55	0.39	1.03	0.16
		弱风化带	0.17	0.65	0.23	0.43	0.06
		花岗斑岩	1.12	2.46	2.92	2.01	

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表42

矿区	岩 性	风 化 带	Y_2O_3	ΣCe	Σy	计	$\frac{\Sigma Ce}{\Sigma y}$
701	白色白云母花岗岩风化壳	残积带	46.78	32.43	67.57	100.00	0.48
		强风化带	72.47	5.53	94.47	100.00	0.06
		弱风化带	67.92	6.64	93.36	100.00	0.07
		白色白云母花岗岩	47.62	28.57	71.42	100.00	0.4
	肉红色白云母花岗岩风化壳	残积带	60.43	14.83	85.17	100.00	0.17
		强风化带	62.40	11.88	88.12	100.00	0.13
		弱风化—全风化带	60.33	6.97	93.03	100.00	0.07
		肉红色白云母花岗岩	51.98	22.08	79.92	100.00	0.28
	矿区黑云母花岗岩风化壳	残积带	54.93	27.77	72.23	100.00	0.38
		强风化带	52.35	24.90	75.10	100.00	0.33
		强风化带（下部）	51.59	27.68	72.32	100.00	0.38
		强风化带	47.77	30.70	69.30	100.00	0.44
		黑云母花岗岩	40.16	43.77	56.23	100.00	0.78
H区	凝灰熔岩风化壳	残积带	1.88	96.53	3.45	100.00	27.98
		强风化带（上部）	9.31	82.99	17.01	100.00	4.88
		强风化带（中部）	12.62	78.18	21.82	100.00	3.58
		强风化带（下部）	19.36	67.78	32.22	100.00	2.10
		灰紫色凝灰熔岩	11.30	69.89	30.11	100.00	2.32
	花岗斑岩风化壳	残积带	2.93	94.31	5.69	100.00	16.57
		强风化带（上部）	5.28	90.07	9.93	100.00	9.07
		强风化带（下部）	20.16	66.58	33.42	100.00	1.99
		弱风化带	7.21	86.86	13.14	100.00	6.61
		花岗斑岩	12.03	72.70	27.30	100.00	2.66

注：此表据杨岳清等，1981[20]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

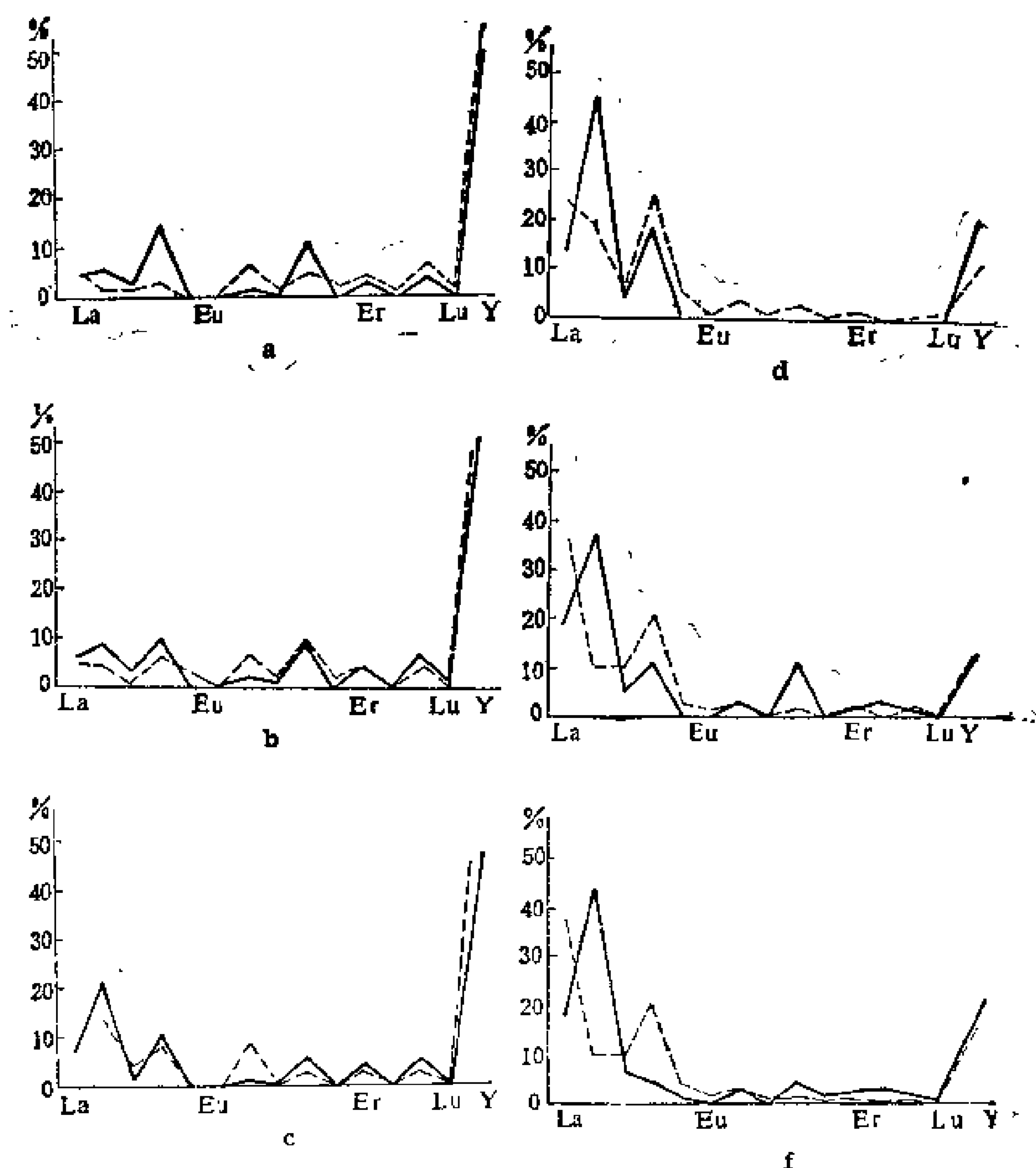


图37 江西701与H矿床原岩和风化壳REE配分曲线图
(据杨岳清等，1981)[20]

701：a—白色白云母花岗岩；b—肉红色白云母花岗岩；c—矿区黑云母花岗岩
H区：d—紫红色凝灰熔岩；e—灰紫色凝灰熔岩；f—花岗斑岩
实线代表原岩，虚线代表风化壳

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

渗流的影响，妨碍了粘土对REE离子的吸附而造成贫化，在下部(半风化层)因风化作用减弱而使矿化变贫；③粘土矿物颗粒愈细，REE含量愈高(表41)，因粘土表面积增大，有利于吸附更多的REE离子；④单一REE在风化壳剖面上的变化是，在地表 Ce^{3+} 易氧化成 Ce^{4+}（呈 CeO_2 的形式）而保存于残坡积层中，从而造成其下部全风化层内Ce的贫化。如果说在基岩中常为Ce>La或Ce>Nd的话，这时就变为La>Ce或Nd>Ce，而这些地段也正是REE矿化最好的部位。除Ce外，其他稀土也有一定的变化规律。首先是有继承性。即具ΣCe矿化的原岩主要形成ΣCe风化壳，而具ΣY矿化的原岩主要形成ΣY风化壳；其次是发展性。即在ΣCe风化壳内，可形成局部富ΣY的地段；在ΣY风化壳内则出现ΣY更加富集而ΣCe相对减少的情况（见表42图37）。

关于花岗岩类岩石风化壳中REE的演化特点，国外也有一些报道。如B.B.布尔科夫与E.K.帕德帕利娜曾对苏联中亚细亚卡尔纳巴、喀尔克布拉克、艾德姆和阿尔迪套的早中生代黑云母花岗岩风化壳以及阿亚克伯卡利花岗闪长岩风化壳内的REE进行了研究[21]。该处风化壳剖面厚度为30～40米，通常可分为崩解带与高岭土带。在原岩与风化壳中，REE成分以ΣCe为主（见表43、44），在风化作用中REE发生了一定的分异，总的看来，REE在崩解带内相对富集，ΣCe增长较多；但在高岭土带内REE相对贫化，其中ΣCe减少较明显，而 ΣY_1 与 ΣY_2 相对有所富集。

在所研究的风化壳中，REE主要呈独居石、磷钇矿、褐帘石、氟碳铈矿、磷稀土矿等副矿物的形式产出。当它们风化分解后，部分REE被粘土矿物所吸附。经研究查明，粘土矿物吸附的REE占风化壳样品ΣREE的17%（表45）。B.B.布尔科夫等认为ΣCe最容易被粘土吸附，并提出在酸性条件下（如在高岭土带）ΣCe最活动而易于从该带中迁出，但并未阐述其原因。

L. R. 达戴曾对澳大利亚维可托里阿南部，白垩系下部陆相火山成因的砂岩风化壳内的REE作了研究[22]。该砂岩无论在结构或矿物成分方面都很均匀，主要的火山成因组分包括基性斜长

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表43　　风化壳稀土成分的百分含量(不包括Y)

剖面名称	带	样品数	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	ΣCe	ΣY_1	ΣY_2
喀尔克布拉克	花岗岩	1	17.6	38.6	8.5	26.1	4.0	0.2	2.5		0.5	0.5	1.5	90.8	7.2	2.0
	崩解带	1	15.7	36.5	1.6	43.1	1.9		0.4	0.4		0.4		96.8	2.7	0.4
	高岭土带	2	18.8	47.5	1.9	17.6	4.8		4.9	3.0	0.5	0.5	0.5	85.8	13.2	1.0
卡尔纳巴	花岗岩	2	19.8	46.9	3.2	22.7	3.0	0.4	1.6	1.6		0.3	0.5	92.6	6.6	0.8
	崩解带	2	34.4	41.2	1.4	15.6	2.3	0.2	2.0	1.4	0.3	0.5	0.7	92.6	6.2	1.2
	高岭土带	2	16.9	52.0	3.7	17.6	5.1	0.5	2.2	1.8	0.4		0.8	89.2	10.0	0.8
艾德姆	花岗岩	2	17.9	55.0	1.7	19.0	3.6	0.2	1.1	1.1		0.4		93.6	6.0	0.4
	崩解带	3	13.6	53.1	2.3	22.5	3.1	0.2	3.0	1.1	0.3	0.3	0.5	91.5	7.7	0.8
	高岭土带	0	11.6	43.4	1.8	18.8	6.9	0.5	7.9	5.4	0.3	1.8	1.6	75.6	21.0	3.4
阿亚克伯卡利	花岗闪长岩	1	19.7	53.6	1.0	18.0	3.8						1.2	95.0	3.8	1.2
	崩解带	1	20.4	47.9	1.8	22.7	3.0		3.0	0.6		0.6		92.8	6.6	0.6
	高岭土带	2	52.6	31.7		5.2	5.2						5.3	89.5	5.2	5.3

注：1. ΣCe = La～Nd，ΣY_1 = Sm～Ho，ΣY_2 = Er～Lu；

2. 此表据B.B.布尔科夫，1967[11]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表44　风化壳中的稀土含量(g/m³,括号中为百分含量)

剖面名称	带	体重	ΣREE	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy
喀尔克布拉克	花岗岩	2.2	200(0.01)	38.5	85.0	18.7	57.5	8.4	0.4	5.5	
	崩解带	1.9	234(0.013)	36.7	85.5	3.8	100.8	4.5		0.9	0.9
	高岭土带	1.7	221(0.013)	41.4	105.0	4.2	39.0	10.7		10.3	6.6
卡尔纳巴	花岗岩	2.2	374(0.017)	71.5	175.2	11.9	85.0	11.2	1.5	5.9	5.9
	崩解带	1.85	574(0.031)	198.0	235.0	8.2	90.0	13.3	1.1	11.4	8.2
	高岭土带	1.7	221(0.013)	37.4	114.0	8.1	38.0	11.2	1.2	4.8	3.9
艾德姆	花岗岩	2.2	418(0.019)	76.0	227.0	7.6	80.6	15.0	0.9	4.7	4.7
	崩解带	1.85	185(0.01)	25.0	98.0	4.5	42.0	5.7	0.4	5.5	2.0
	高岭土带	1.7	221(0.013)	25.7	95.0	3.9	42.0	15.4	1.0	18.0	11.9
阿亚克伯卡利	花岗闪长岩	2.1	147(0.017)	29.0	82.6	1.5	26.5	5.7			
	崩解带	1.8	378(0.021)	77.5	180.0	6.7	86.0	11.9		11.3	2.5
	高岭土带	1.6	80(0.06)	42.0	25.3		4.2	4.2			

续表44

剖面名称	带	Ho	Er	Yb	ΣCe	ΣY_1	ΣY_2	富集率			
								ΣREE	ΣCe	ΣY_1	ΣY_2
喀尔克布拉克	花岗岩	1.1	1.1	3.3	200.0	15.8	4.4				
	崩解带		0.9		226.8	6.3	0.9	1.06	1.13	0.4	0.2
	高岭土带	1.0	1.2	1.0	189.6	29.2	2.2	1.0	0.94	1.85	0.5
卡尔纳巴	花岗岩		1.1	1.8	346.6	24.5	2.9				
	崩解带	1.7	2.8	5.0	531.0	35.7	7.8	1.54	1.53	1.46	2.7
	高岭土带	0.8		1.7	197.5	21.9	1.7	0.59	0.57	0.9	0.58
艾德姆	花岗岩		1.5		391.2	25.3	1.5				
	崩解带	0.5	0.5	0.9	169.5	14.1	1.4	0.44	0.43	0.56	0.94
	高岭土带	0.9	3.9	3.6	166.6	47.4	7.4	0.53	0.42	1.87	4.95
阿亚克伯卡利	花岗闪长岩			1.7	139.6	5.7	1.7				
	崩解带		2.5		350.0	25.5	2.5	2.57	2.5	4.5	1.47
	高岭土带			4.3	71.5	4.2	4.3	0.54	0.61	0.74	2.53

注：此表据B.B.布尔科夫，1967[21]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表45　　风化壳粘土组份的稀土含量(g/m^3)

岩　　性	ΣREE	ΣCe	ΣY_1	ΣY_2	La	Ce	Pr	Nd
风化壳	715.0	593.6	104.2	17.2	104.0	329.0	27.6	133.0
粘土组份	126.0	114.6	10.3	1.2	18.7	63.4	5.9	26.5
吸附率①	0.17	0.19	0.1	0.07	0.18	0.19	0.21	0.2
岩　　性	**Sm**	**Eu**	**Gd**	**Tb**	**Dy**	**Ho**	**Er**	**Yb**
风化壳	30.6	4.3	36.7	4.3	24.7	3.6	11.4	5.8
粘土组份	4.0	0.4	3.4	0.4	1.8	0.3	0.6	0.6
吸附率	0.13	0.09	0.09	0.09	0.07	0.03	0.05	0.01

注：1.指粘土组份REE含量与风化壳样品中REE含量之比；
2.此表据B.B.布尔科夫，1967[21]。

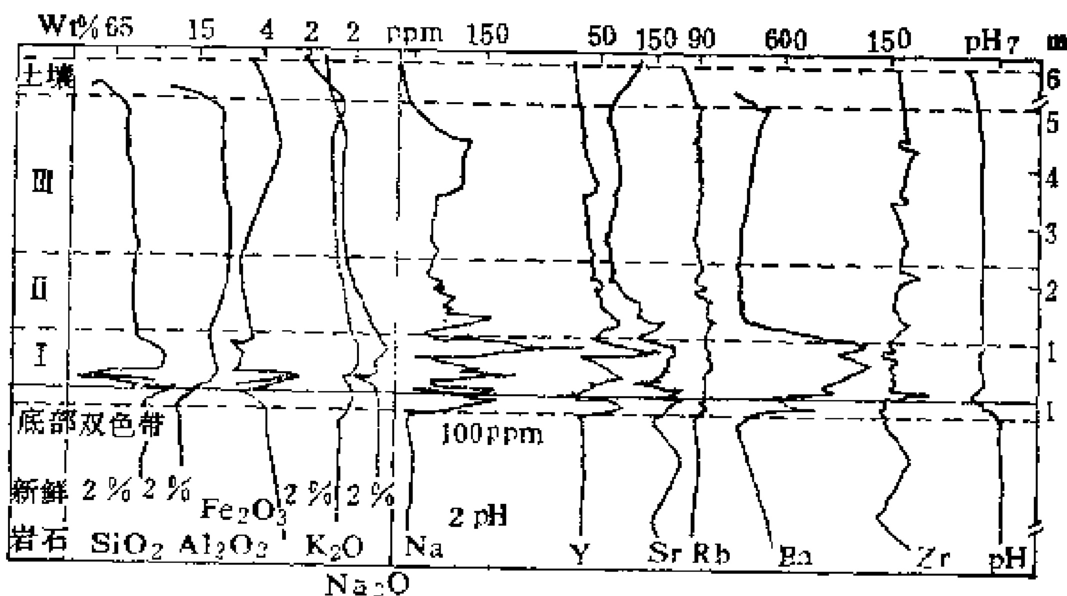


图38　砂岩风化剖面中REE等含量变化图
(据L.R.杜迪(L.R.Duddy)，1980)[22]

注：1.新鲜岩石为绿色绿泥石砂岩；2.底部双色带由退色带上覆含铁带构成；
2.Ⅰ—下部带；Ⅱ—过渡带；Ⅲ—上部带

石、角闪石、辉石和黑云母的蚀变玻璃火山岩碎屑，此外还有微量的榍石、磷灰石、锆石和钛铁矿。石英是主要的陆源组分，在

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表46　微量元素在风化剖面中的富集(ppm)

样品№	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19
Ce	58	49	55	40	46	53	246	294	162	71	99	60	263	187	353	70	278	396	125
Nd	28	28	37	26	26	32	128	178	101	39	55	27	171	64	209	37	211	323	79
Y	28	26	30	30	28	34	95	89	44	22	28	19	41	42	95	38	94	153	54
Rb	82	78	91	84	83	91	100	95	100	95	109	92	100	102	101	108	103	101	107
Sr	168	157	201	153	156	166	173	179	196	154	177	180	128	116	160	178	178	179	188
Ba	590	n.d	n.d	528	n.d	555	665	606	640	587	646	611	693	678	673	757	n.d	700	750
Zr	197	135	190	169	148	159	143	139	144	152	171	140	221	156	162	158	165	147	160
Ce/Y	2.07	1.88	1.83	1.53	1.64	1.56	2.59	3.03	3.68	3.22	3.54	3.16	6.41	4.45	3.72	1.84	2.96	2.59	2.31
从基准面（厘米）	-400	-200	-100	-45	-85	-25	-15	-7.5	-2.5	0	3	8	15	25	35	65	75	85	95

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表46

样品№	S20	S21	S22	S23	S24	S25	S26	S27	S28	S29	S30	S31	S32	S33	S34	S35	S36	S37	S38
Ce	90	221	163	145	151	115	158	87	79	142	123	179	116	179	214	99	110	60	21
Nd	54	160	95	82	100	70	77	53	53	75	59	68	79	117	127	82	79	23	7
Y	53	88	68	60	76	52	58	42	45	41	28	28	28	44	50	24	27	16	10
Rb	93	111	105	103	108	86	93	81	89	88	83	86	88	84	81	78	86	86	57
Sr	123	164	121	128	125	98	86	66	74	75	64	81	81	80	81	71	76	63	118
Ba	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	529	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	553	n.d	n.d	577	207
Zr	153	182	170	160	156	160	163	204	175	120	181	153	173	167	192	153	180	176	169
Ce/Y	1.70	2.51	2.40	2.42	1.99	2.21	2.72	2.09	1.76	3.46	4.37	6.39	4.14	4.07	4.28	4.13	4.07	3.75	2.10
从基准面（厘米）	105	135	145	155	165	180	195	215	225	245	275	343	348	355	435	443	448	500	600

注：1.n.=d未测定，样品S1～S5为新鲜岩石，S6～S10的为底部成对带，S11～S19为Ⅰ带，S20～S28为Ⅱ带；S29～S37为Ⅲ带；S38为顶部土壤。

2.此表据L.R.杜迪，1980[22]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

岩石中达15%。该砂岩经蚀变作用与风化作用后，矿物成分发生了很大变化，REE也发生了分异。

所研究的风化剖面位于奥特维山脉拉维尔斯丘陵主峰顶部，风化深度达6～7米，底部双色带为0.3米，下部带为1米，过渡带为1.3米，上部带为3.2米，土壤层厚约1米（图38）。REE等微量元素在风化剖面各带中的含量列于表46、47。可见REE等微量元素主要富集在底部双色带与I带中，在此部位，Ce的含量比原岩增长7倍，从Ce/Y比值的变化可看出轻稀土的富集率远远超过了重稀土。REE在风化剖面中的分馏随从La到Lu的顺序逐渐减弱。研究查明，REE主要被由黑云母、绿泥石蚀变而成的蛭石所吸附，在蚀变的黑云母中，La+Ce+Nd+Y的含量可高达10.07%而作为成岩胶结物的蚀变绿泥石中，上述REE含量只有2.69%（见表48）。REE的富集明显受pH条件的控制，pH

表47　奥特威组火山成因砂岩的一个风化剖面中，一些样品的稀土元素含量(ppm)

样品号 / REE含量	S1	S7	S9	S10
La	29	114	69	28
Ce	58	223	154	58
Nd	28	108	76	26
Sm	5.5	20.4	13.8	4.9
Eu	1.33	5.45	3.62	1.15
Tb	0.92	3.52	1.99	0.78
Yb	2.13	5.66	3.25	2.09
Lu	0.38	0.84	0.54	0.38
Eu/Sm	0.24	0.27	0.26	0.23
La/Yb	13.1	20.2	21.2	13.5
La/Lu	76.3	136.9	127.8	75.7

注：此表据L.R.杜迪，1980[22]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表48　在蚀变黑云母和绿泥石中La、Ce、Nd和Y的含量(%)

REE	1	2	3	4	5	6	7
La	2.39	0.40	0.40	0.13	0.10	0.49	0.24
Ce	4.72	1.11	1.02	0.36	0.20	1.18	0.46
Nd	2.21	0.49	0.48	0.20	0.03	0.64	0.17
Y	0.75	0.08	0.16	0.09	0.07	0.38	0.09
总计	10.07	2.17	2.06	0.78	0.40	2.69	0.96

注：1—蚀变黑云母，S9样品中3个分析的平均值；2—蚀变黑云母，S9样品中的一个分析值；3—蚀变黑云母，S9样品中的一个分析值；4—蚀变黑云母，S9样品中2个分析的平均值；5—蚀变黑云母，S9样品中2个分析的平均值；6—蚀变绿泥石，S9样品中的一个分析值；7—蚀变黑云母，S9样品中的一个分析值。　此表据L.R.杜迪，1980[22]。

值从新鲜岩石的7.5逐渐变化到底部双色带的5.5，在此条件下，有利于REE的被吸附，而风化剖面的其他部分的pH为5～6，在土壤层顶部pH降至4.2，在这种条件下不利于REE的被吸附。

（二）海底风化作用中REE的行为

洋脊玄武岩及其变质产物（绿岩）的早期研究表明，REE基本上不受变质作用的影响。科普兰等(1971)曾假定，若REE在变质作用中不被活化，那么它们也不会被海底风化作用所活化。他们通过对个别沉积矿物中REE含量的研究证明，来自大西洋中脊沉积物中的矿物具有多种成因。例如沉积物中的粗粒蒙脱石的REE含量与洋脊玄武岩的类似，属就地形成物；而细粒蒙脱石的REE含量与一般沉积物的类似，有可能为大陆成因（图39）。后来，弗雷（Frey）等认为，海底风化作用对REE有影响。他们指出，玄武质玻璃可以失去La，而得到Ce。而这种活化作用的结果甚至会比上面提到的更明显。卢登(Ludden)和汤普森（1978）还证实，在玄武岩（尤其是枕状玄武岩的橙玄玻璃化外壳）中明显吸收LREE。布劳特等也证实Ce特别容易富集于橙玄玻璃中。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

在由玄武岩形成的另一些海底风化矿物（如贝得石、绿鳞石）中的 REE 含量与海水中的类似.

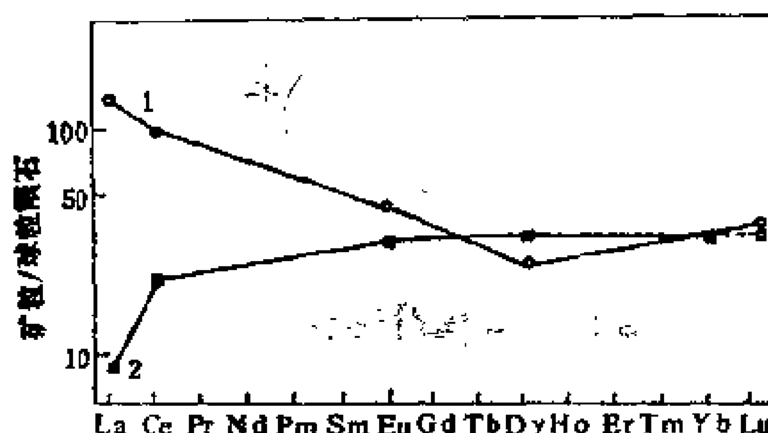


图39　大西洋中脊沉积物中蒙脱石等的REE丰度
（据科普兰等,1971）
1—细粒(1～10μm)蒙脱石；2—粗粒(＞63μm)绿脱石

三、沉积作用中的稀土元素地球化学

地壳物质与太阳系（主要指陨石）中 REE 含量的差异，最初就是通过对沉积岩的研究得知的。石灰岩、砂岩和页岩中的REE分析数据表明，沉积岩中 REE 的绝对含量比球粒陨石中要高得多（ΣREE约高出3～56倍），而且相对富集 LREE（球粒陨石的ΣCe/ΣY为0.71，而沉积岩为2.5～4.5，参见表49、50、51）。

沉积岩中的页岩对REE地球化学的研究具有重要的意义。产自世界各地的页岩常具有相似的REE绝对丰度及 REE 分馏特征。这是因为该类岩石是由很细粒的沉积物质所组成，在风化、侵蚀和搬运的过程中经充分混合后成岩。哥尔德斯密特（1954）认为，可用页岩的 REE 丰度代表上部大陆壳的REE含量。上述页岩中的REE特征与前寒武纪沉积物及显生宙沉积物相比均类似，虽然在太古代后似乎富含铕，而在太古代时既不富含也不亏损铕（图40）。显生宙和前寒武纪沉积物中 REE 组成的不同可能反映了随时间推移地壳的 REE 成分产生了分异。而太古代前后铕异常的变化则可能与太古代后大气中游离氧的增多有关。页岩

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 49　各类沉积岩中稀土元素的平均含量(ppm)

岩石类型		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	δEu	δCe	La/Yb	资料来源
粘土岩与页岩		40	50	5	23	6.5	1	6.5	0.9	4.5	1	2.5	0.25	3	0.7	30	175	0.51	0.64	13.3	据A.П.维诺格拉多夫，1962
页岩		92	59	5.6	24	6.4	1	6.4	1	4.6	1.2	2.5	0.2	2.6	0.7	26	233	0.52	0.38	35.4	据K.图尔基安等，1961[16]
砂岩		30	92	8.8	37	10	1.6	10	1.6	7.2	2	4	0.3	4	1.2	40	250	0.53	1.17	7.5	
碳酸盐岩			11.5	1.1	4.7	1.3	0.2	1.3	0.2	0.9	0.3	0.5	0.04	0.5	0.2	30		0.50			
中国桂北地区	砂岩	37.62	73.4	8.37	31.56	6.1	1.06	5.83	0.89	4.88	1.02	2.75	0.45	2.65	0.44	24.8	202	0.59	0.83	14.2	据胡云中等，1985
	页岩	42.12	81.08	9.42	35.34	7.08	1.2	6.45	1.01	5.65	1.21	3.24	0.53	3.16	0.53	28.8	227	0.58	0.82	13.3	
	石灰岩	7.39	10.01	1.53	6	1.26	0.26	1.21	0.18	1.04	0.21	0.51	0.08	0.55	0.1	6.4	36.8	0.71	0.59	13.4	
	沉积岩	37.53	72.25	8.37	31.47	6.23	1.07	5.78	0.9	4.98	1.06	2.83	0.46	2.75	0.46	25.4	201.5	0.59	0.82	13.6	
俄罗斯地台	砂岩	17	33	4	16.5	3.7	0.7	3.1	0.48	2.6	0.58	1.6	0.23	1.2	0.2	15	99.9	0.67	0.81	14.2	据罗诺夫，1967
	页岩	34	67	8.8	30.5	6.9	1.4	6.2	0.89	4.5	1.11	3.3	0.49	2.6	0.43	30	198.1	0.70	0.79	13.1	
	石灰岩	8.3	16	2	7.9	1.5	0.3	1.6	0.3	1.1	0.35	0.65	0.1	0.55	0.1	5.7	46.5	0.64	0.80	15.1	
	沉积岩	29	57	7.5	26.4	6	1.2	5.4	0.78	4	1.18	2.8	0.42	2.2	0.37	26	170.3	0.69	0.70	13.2	
澳大利亚沉积岩		38	80	8.9	32	5.6	1.1	4.6	0.77	4.4	1.0	2.9	0.48	2.8	0.46	28	211.1	0.71	0.88	13.6	据南斯，1976

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表50　　球粒陨石和沉积物中的稀土含量（单位为ppm）

岩石类型	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	ΣCe/ΣY	δCe	δEu	(La/Yb) N
球粒陨石	0.3	0.84	0.12	0.58	0.21	0.074	0.32	0.049	0.31	0.073	0.21	0.033	0.17	0.031	1.8	5.12	0.71	0.92	0.97	1.05
北美页岩	39	76	10.3	37	7.0	2.0	6.1	1.30		1.4	4.0	0.58	3.4	0.60	35	223.7	3.27	0.78	1.00	6.81
俄罗斯沉积物	50	98	12	44	9.5		7.8	1.8	6.2	1.8	4.3		4.2		49	288.6	2.84	0.81		7.07
日本和欧洲页岩	18	46	5.6	24	6.5	1.07	6.4	0.91	4.5	1.21	2.5	0.20	2.7	0.66	28	148.3	2.15	0.95	0.55	3.96
标准页岩配分	6.8	4.7	4.5	3.35	1.74	1.41	1.00	1.17		1.00	1.00	0.92	1.05	1.01	7.02	30.7	2.75	0.17	3.24	3.85
欧洲古生代页岩组合值	41	81	10.4	40	7.3	1.52	6.0	1.05		1.20	3.5	0.56	3.3	0.58	32	229.4	3.76	0.80	0.75	7.38
地壳平均值	30	60	8.2	28	6	1.2	5.4	0.9	3	1.20	2.8	0.48	3.0	0.5	33	152.5	6.98	0.79	0.69	5.94

注：1.ΣREE中包括缺少分析值的估计值；

2.此表据文启忠，1979[61]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表51　　各地区各类沉积岩中稀土的平均含量（ppm）

沉积岩	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	ΣCe/ΣY	δCe	δEu	(La/Yb)N
欧洲古生代页岩组合样	45	91	10.7	41.4	7.2	1.4	6.0	1.0	5.8	1.6	3.8	0.6	3.6	0.7	38.4	258.2	3.20	0.84	0.89	7.42
俄罗斯地台页岩组合样	34	67	8.8	30.5	6.9	1.4	6.2		4.5		3.3		2.6		30	195.2	3.19	0.79	0.70	7.76
典型硬砂岩组合样	33	62	7.7	31	5	1.3	5.1		4.5	1.1	3.1		3.0	0.5	31	183.3	2.90	0.79	0.86	6.53
俄罗斯地台砂岩组合样	17	33	4	16.5	3.7	0.7	3.1		2.6		1.6		1.2		15	98.4	3.19	0.81	0.67	8.41
大陆沉积物组合样①	29	57	7.5	26.4	6.0	1.2	5.4	0.7	4.0	0.9	2.8	0.4	2.2	0.4	26	169.9	2.97	0.79	0.69	7.83
大陆沉积物组合样②	40	80	9.5	37	6.4	1.3	5.5	0.9	5.2	1.4	3.4	0.6	3.3	0.6	35	230.1	3.12	0.83	0.72	7.20

注：此表据A.G.赫尔曼，1970[11]。

①主要根据俄罗斯地台8616个页岩样，6050个砂岩样及11205个灰岩样组合而成；

②由36个欧洲古生代页岩样及17个硬砂岩样组合而成。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

中的 REE 含量有时也有变化，如火山物质的局部输入常导致粘土具不同的 REE 含量；再如深海粘土可具有异常的REE丰度，因其中常含富REE的铁-锰氢氧化物微细结核，而使REE丰度增高。

其他沉积岩中的REE组成特征与页岩相类似，但其 REE 的绝对丰度皆低于页岩，并且依杂砂岩→其它砂岩→石灰岩的顺序减少（图41）。REE 丰度降低的原因可能与岩石中的矿物成分有关。

一般说来，REE 含量不受成岩作用的影响。如墨西哥湾海岸的沉积物的 REE 丰度与其源区的几乎一样；又如前寒武纪沉积物的 REE 丰度与较年青的和现代粘土沉积物的相近。表明这些沉积物中的REE含量在沉积后只有极微弱的变化。

可以预料，在成岩作用期间，由于 pH 值降低而产生的酸性条件会引起 REE 活化。巴拉索夫等（1969）的实验研究表明，粘土中20～95%的 REE 是易于淋滤的，因此，它们在成岩作用期间适于迁移，其中MREE最易迁移，而LREE最难迁移。罗德赛特（1971）等也获得了类似的实验结果。他们指出，大约80%

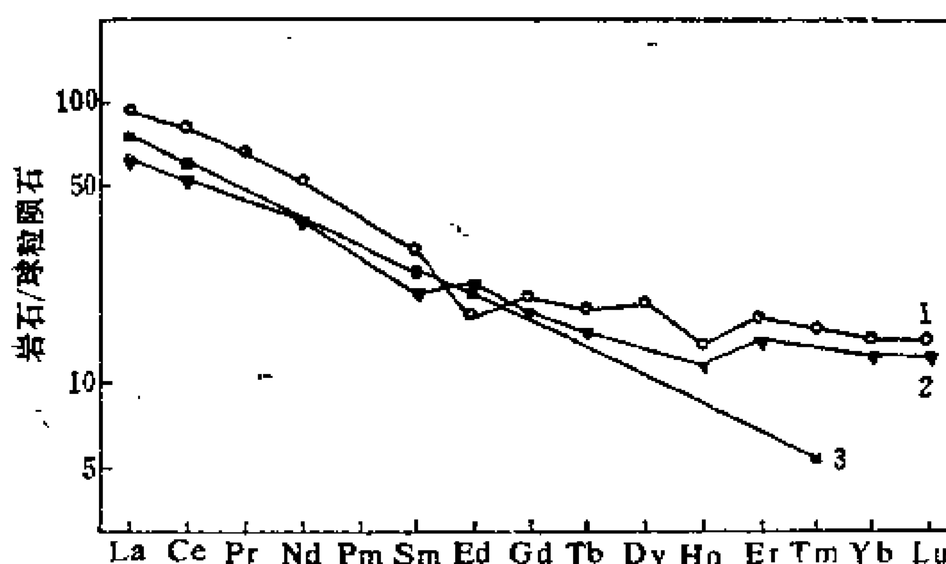


图40 北美页岩等的球粒陨石标准化REE分布型式
（据A.J.弗利特，1984[2]）
1—北美页岩组合样；2—前寒武纪页岩；3—太古代沉积物

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

的 REE 被吸附在一些湖相粘土表面，而不是存在于粘土矿物的晶格内。在成岩作用中Eh的变化很可能影响Ce和Eu，因后二者为典型的变价REE，其价态随氧化-还原条件的变化而改变。科尔托依斯（1980）等发现，在一些结核中，各层内的Ce含量有变化，推测是由于成岩时Eh变化所致。

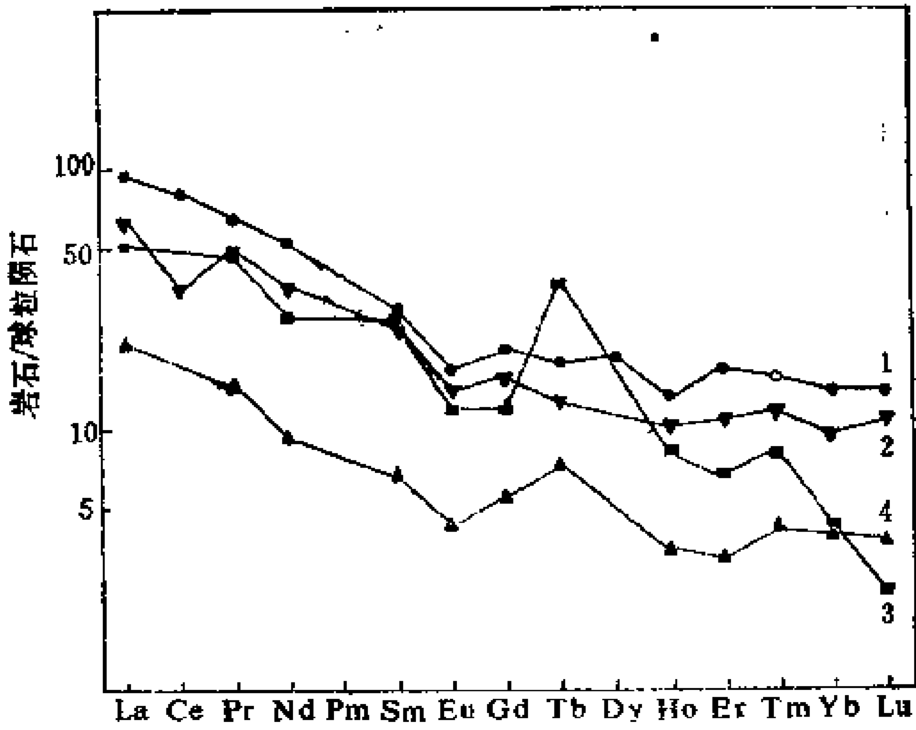


图41　各类沉积岩的球粒陨石标准化REE分布型式
（据A.J.弗利特，1984[2]）
1—北美页岩组合样；2—杂砂岩；3—其他砂岩；4—石灰岩

在河水和海水中，REE存在的形式有以下几种：①存在于固体陆源物质的悬浮物中；②吸附于悬浮物的表面；③在溶液中呈离子或络离子的形式。

在一些河流的上、中、下游各段，REE含量虽有差异，但REE分布型式相似（表52图42）。河流中REE的平均含量为14×10^{-5}mg/l，沿岸海水为6.8×10^{-5}mg/l。而深层水中为2×10^{-3}～60×10^{-3}mg/l，比河水与海水要高2～3个数量级。因此，从地下水和深层水向河流方向，溶解于水中的REE含量明显地降低。这种变化不仅与河流流水的稀释有关，而且取决于河流中悬浮物

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

质对REE的吸附作用。据近年来的研究得知，河流悬浮物中REE的平均含量为259ppm，河流沉积物中为217ppm，近陆台的粘土中为194ppm。在REE组成上未发现有明显的差异，均以富含LREE为特征，其配分特点与粘土中的相似（参见表53）。

表52　河流径流和海洋陆棚REE的一般含量（悬浮物加溶液）

(10⁻?mg/l)

元素	伏尔加河三角洲	法国河流					墨西哥湾	美国陆棚
		尼布拉上游多尔多涅	加龙河		纪龙德			
			波尔多上游	波尔多下游	中游	格拉夫海角	深度0米	36°46′N 78°09′E
La	118	14	36	7000	5000	74		8.32
Ce	224	26	73	14600	10560	160	2.6	1.3
Pr	28	2.9	6.9	1500	1000	12	1.31	0.9
Nd	110	11	29	5700	4100	50		3.0
Sm	27	2.0	5.2	980	710	8.2	1.3	0.43
Eu		0.36	0.97	180	130	1.7	0.28	0.1
Gd	23.5	2.1	5.4	1000	740	9.5	2	
Tb		0.32	0.79	150	110	1.5		0.075
Dy	20						1.25	0.28
Ho		0.31	0.83	150	110	1.5		0.06
Er	13.5	1.0	2.4	460	330	4.3		
Tm		0.15	0.38	72	51	0.69		0.043
Yb	12	0.95	2.4	440	330	6.3	0.51	0.214
Lu		0.15	0.35	67	48	0.74		0.031
Y	103?		24	4500	820	41		2.9
ΣTR	700	70	190	37400	26800	378	219	21
ΣCe	2.75	3.4	3.8	4.05	3.95	4.2		
Σ悬浮物 mg/l	38.7 [37]	2	7	1590 [513]	1141	22	[489]	[682]

注：此表据文启忠，1979[61]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

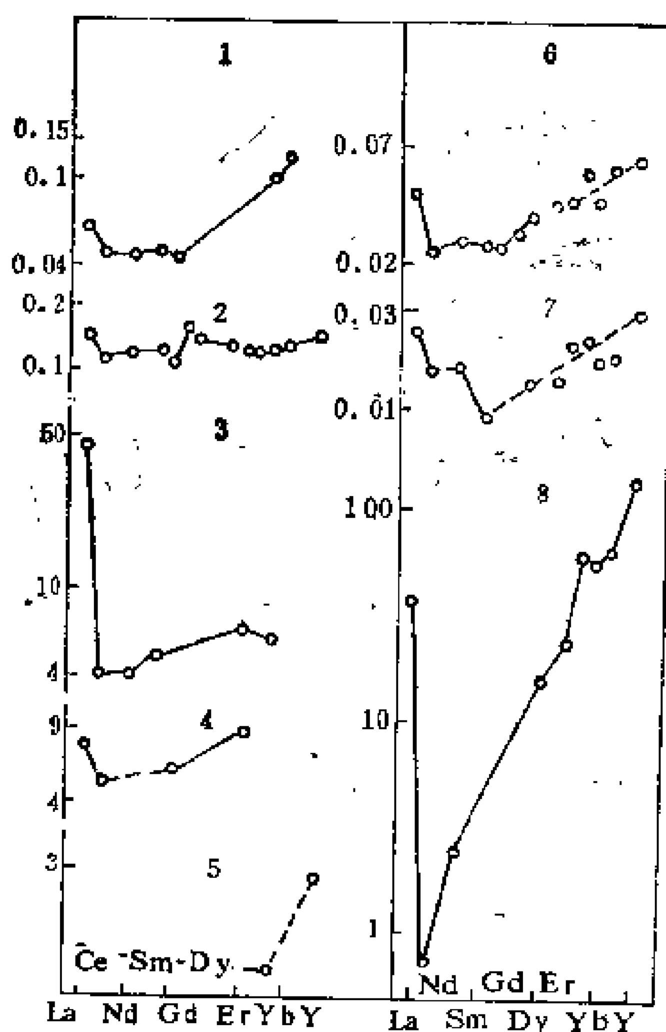


图42 河水与地下水中REE的分布型式（据文启忠，1979[61]）

1—加隆河；2—多尔多涅；3—奥卡河；4—伏尔加河上游；
5—哥伦比亚，佛尔斯-切尔其钻孔；6—近海岸水（平均值）；
7—纪龙德；8—克里弗顿钻孔

表53 稀土在粘土和陆源悬浮物中的分布（ppm）

元素	陆台粘土				河流悬浮物（9个样品平均值）	河流沉积物均值	沉降大气悬浮物		
	俄罗斯陆台	美利坚陆台		均值			奥斯科地区	法国伊阿塞	苏联境内均值
La	34	32	39	36.5	54.8	38.5	39	19	19
Ce	67	70	72	70	103.4	86.8	28		36

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

元素	陆台粘土				河流悬浮物（9个样品平均值）	河流沉积物均值	沉降大气悬浮物		
	俄罗斯陆台	美利坚陆台		均值			莫斯科地区	法国伊塞阿	苏联境内均值
Pr	8.6	7.9		8.2	10	8.6	9.0	6.5	5
Nd	30.5	31	36	33.2	37.7	33.6	34	25	15
Sm	6.9	5.7	6.9	6.9	6.32	5.4	7.5	2.0	3.3
Eu	1.4	1.24	1.28	1.34	1.24	0.97	1.6		0.6
Gd	5.6	5.21	6.4	6.0	6.05	6.05	6.7	1.0	2.6
Tb		0.85	1.08	1.0	0.92	0.80			
Dy	4.5		6.0	5.0	3.77	3.48	5.5		2.0
Ho		1.04	1.36	1.2	0.98	0.83	1.4		
Er	3.3	3.4	3.2	3.3	2.75	2.63	4.0		1.1
Tm		0.50		0.5	0.42	0.41			
Yb	2.6	3.1	3.5	3.2	2.8	2.8	3.2		1.0
Lu		0.48	0.53	0.5	0.41	0.31			
Y	30	27		29	27.5	25.5	37	45	10
ΣREE	200	194	214	206	259	217	230	110	95
ΣCe/ΣY	2.95	2.9		3.1	4.65	4.05	2.8		4.4

注：此表据文启忠，1979[61]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

关于在湖泊中的REE特征很少有报道。郑绵平等对西藏高原扎布耶盐湖中的REE曾作了一些初步的研究[67]。总的说来，在盐湖中的稀土含量甚低，用ICP法分析，只能检测出几种REE的含量（见表54）。其它稀土元素即便存在，其含量亦将是很低的。已测出的这几种REE含量比海水中的增高7326到25万倍。该盐湖中的REE含量相对比较稳定，在盐湖中心与边部的REE含量变化不大。

表54 扎布耶盐湖中的REE含量

元素	晶间卤水			地表卤水		
	含量(mg/l)	样品数	比海水增高倍数	含量(mg/l)	样品数	比海水增高倍数
Ce	0.11	2	91666.7	0.042	5	35000
Nd	0.704	5	251428.6	0.5286	7	183776
Gd	0.035	4	50000	0.0333	6	47619
Dy	0	2		0.0067	3	7[illegible]
Yb	0.007	8	8750	0.01	1	1[illegible]00
合计	0.856			0.6206		

四、变质作用中的稀土元素地球化学

在未蚀变或变质的岩浆岩中，REE地球化学可被用来阐明岩浆源的岩石化学与矿物学性质、母体物质的熔融程度、分异相的性质和顺序以及岩套各成员之间的成因联系。对碎屑沉积岩，稀土地球化学可对源区的时代和成分提供信息，并能暗示风化作用的物理-化学条件。在化学沉积中，REE型式可反映海水的REE化学、沉积相的性质以及大气圈的氧化还原条件和沉积作用所处的位置。在变质岩中稀土地球化学可以指示些什么呢？大

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

家知道，许多前寒武纪地盾及造山带，甚至古生代、中生代及新生代的活动带，是由变质岩组成的。从它们现在的矿物学与岩石化学特征已看不出原来形成的过程，而稀土由于熔点与沸点很高、化学性质稳定等特点，在变质作用中基本上保持不变，即便是在高级变质作用（如麻粒岩相变质作用）中，稀土基本上没有迁移，因而能指示岩石在变质前的成岩环境及成因等特征。从而具有难得的“示踪剂”的作用。现对不同程度变质作用中的稀土地球化学论述如下。

（一）低级变质作用

弗雷等（1968）认为，蚀变的与新鲜的洋底玄武岩的REE丰度相同，并断定海水的初始蚀变作用对REE无影响。以后他们又发现，大西洋底的玄武质玻璃及结晶玄武岩的REE丰度在蚀变过程中有变化。玄武质玻璃的钠云母化会引起La及HREE的亏损，结晶质玄武岩的蚀变则导致LREE富集。伍德等（1976）发现，冰岛东部部分沸石化的第三纪熔岩中，LREE（尤其是La）与那些不活动元素（如Zr）不相关。并注意到在单独的岩流中，沸石化的未蚀变的玄武岩流，其LREE的变异更显著。据此，他们认为熔岩中的LREE的浓度在沸石化作用中有重要的改变。

在蛇绿岩杂岩体中的变玄武岩常亏损LREE，而新鲜大洋玄武岩的稀土含量低。赫尔曼等（1970，1974）研究大陆和大西洋中脊的细碧岩时发现，其REE丰度和分馏特征可与未蚀变的大陆和洋底拉斑玄武岩相类比。根据这种相似性可以认为，沸石化及较低级的绿片岩相变质作用或细碧岩化作用对REE没有明显的影响。

（二）中、高级变质作用

哈斯金（1968）等曾报道北美变质页岩组合的REE丰度，发现其与北美页岩组合样极为相近。卡勒斯等（1974）对从绿片岩相到上部角闪岩相渐进变质的泥质片岩作了更详细的研究。他们认为，其REE含量不随变质程度的高低而变化。但由于取自

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

每个变质带的样品数量有限，故尚难排除REE有再分配的可能性。增田等（1971）曾指出洋底的片状变辉长岩及角闪岩与未变质的同类岩石在REE丰度及分布型式上很相似。同样，加曼（1975）等认为，挪威片麻岩中榴辉岩的REE型式与未变质的拉斑玄武岩相似。范德基普（1969）等曾用REE丰度及分布型式来区分正、副角闪岩。

此外，格林等（1969，1972）及其他学者曾报道了关于角闪岩和辉石麻粒岩相片麻岩的REE研究结果。他们根据挪威角闪岩和麻粒岩相片麻岩REE丰度及分布型式之间的相似性认为，麻粒岩相变质作用对REE基本上没有影响。江博明与张宗清（1984）研究了我国河北迁西地区太古代麻粒岩相片麻岩后[65]指出，除Eu外，REE丰度及球粒陨石标准化分布型式基本上保持不变。REE的上述特征与变质作用的程度无关。

但尽管如此，现有的资料尚难清楚地说明在高级变质作用中REE的行为究竟如何。G.K.姆克等认为，变质岩及成分上与之相当的未蚀变岩石之间REE型式的相似并不能作为它们不活动的可靠依据，因为未变质的沉积岩和火成岩中REE的丰度变化很大，这就会掩盖变质作用的影响[23]。

对交代带中REE进行研究是探讨其活动性的一种可能途径。

以上对REE在区域变质作用中的行为作了概述。关于在接触变质作用中REE的地球化学特征，目前报道的还较少。赵一鸣等❶对云南个旧马拉格锡-多金属矿田内各种交代岩中REE分布特征进行了初步研究。通过对马拉格、打磨山、老厂与松树脚4个交代剖面的研究，发现在矽卡岩化交代作用过程中，REE有以下变化规律：①在矽卡岩旁侧花岗岩的钾交代作用中，ΣREE常有较大的增高，其中ΣCe含量变化大，而且经常是含量增高，但ΣY的含量变化很小，基本上是稳定的，ΣCe/ΣY比值常明显

---

❶据赵一鸣等，1986，云南个旧马拉格锡-多金属矿田围岩蚀变及其找矿意义。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

增大；②REE在钠长石化和云英岩化作用中的行为与其在钾交代作用中的情况相反。ΣREE相对原岩有较大的减少（尤其是钠长石交代岩中），ΣCe/ΣY比值常有所下降；③内带矽卡岩中的ΣREE变化不定，有的升高，也有的降低；④外带矽卡岩中的ΣREE（无论LREE或HREE）都比被交代的碳酸盐原岩有所增长，但ΣREE要比内带矽卡岩低得多。总的看来，无论花岗岩、各种交代岩或矽卡岩，其球粒陨石标准化REE分布型式皆呈具明显负铕异常的V字型曲线（图43、44），表明在矽卡岩化交代作用过程中，REE特征对花岗岩有继承性。多数交代岩中LREE含量增高可解释为从交代溶液中增补所致。内外带矽卡岩中ΣREE的明显差别可作为鉴别这两类矽卡岩的标志之一。

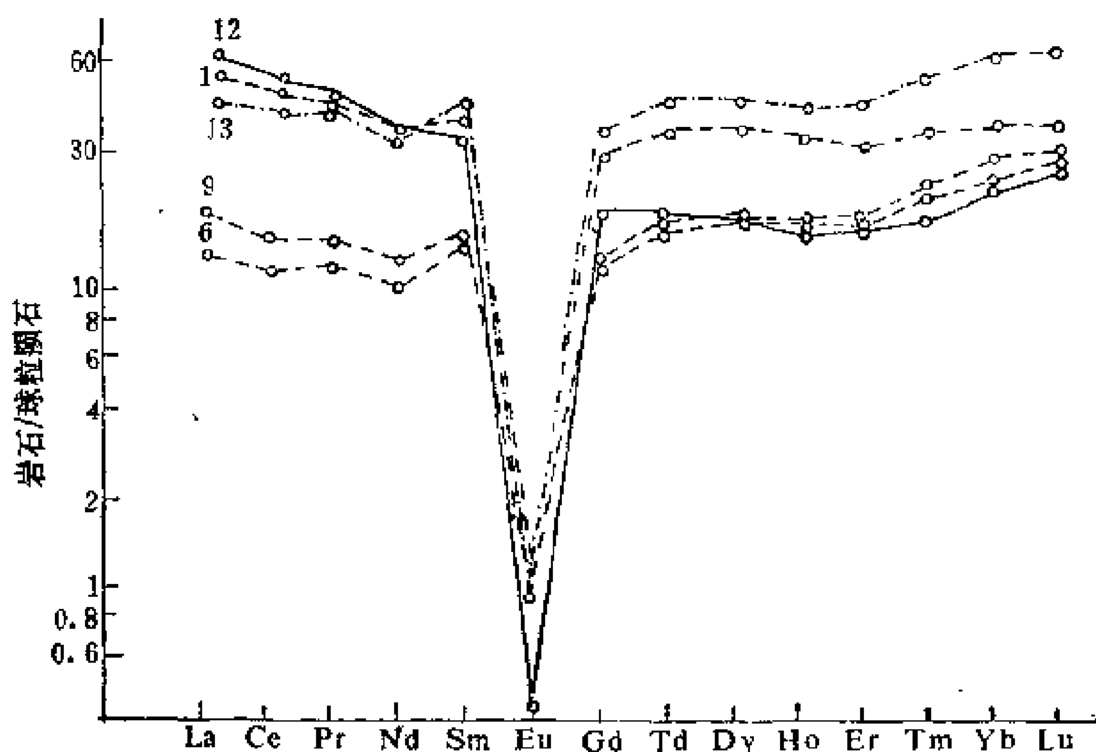


图43　老厂矿区2155中段花岗岩等球粒陨石标准化REE分布型式（据赵一鸣等，1986）

1—弱锂云母化钠长石化细粒黑云母花岗岩；6—石英钠长石交代岩；9—云英岩化碳酸盐化钠长石交代岩；12、13—含白钨矿云英岩

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

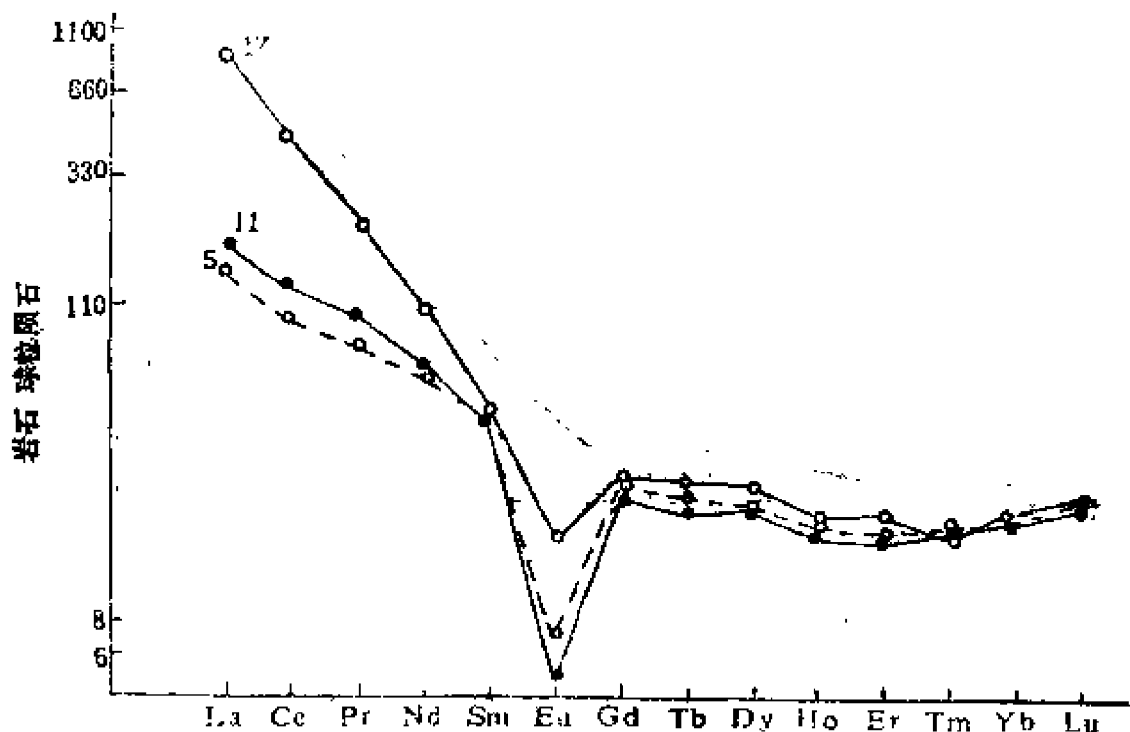


图44 松树脚矿区1720中段花岗岩等球粒陨石标准化REE分布型式（据赵一鸣等，1985）

5—斑状黑云母花岗岩；11—钾长石交代岩；17—含黝帘石符山石-石榴石矽卡岩

毛景文(1985)曾对广西平英含锡花岗岩的围岩（基性杂岩）蚀变带中的REE特征进行了初步研究。在该花岗岩隆起部位的围岩中存在一个常见的蚀变分带。自下而上为：钾长石岩带→黑云母岩带→青盘岩带→电英岩带→石英脉带→碳酸盐脉带。在上述蚀变带中，REE含量虽依次减少，但REE型式却十分相似，负铕异常逐渐减弱（图45）。这说明蚀变带中增高的REE可能是由花岗岩所提供，如BT-9中REE含量增高最多，其负铕异常也最明显，它继承了花岗岩REE型式的特点；反之，如BT-12或BT-13中REE含量与蚀变玄武岩相近，其REE型式也很相似。

若干变质岩中REE含量列于表55、56、57。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

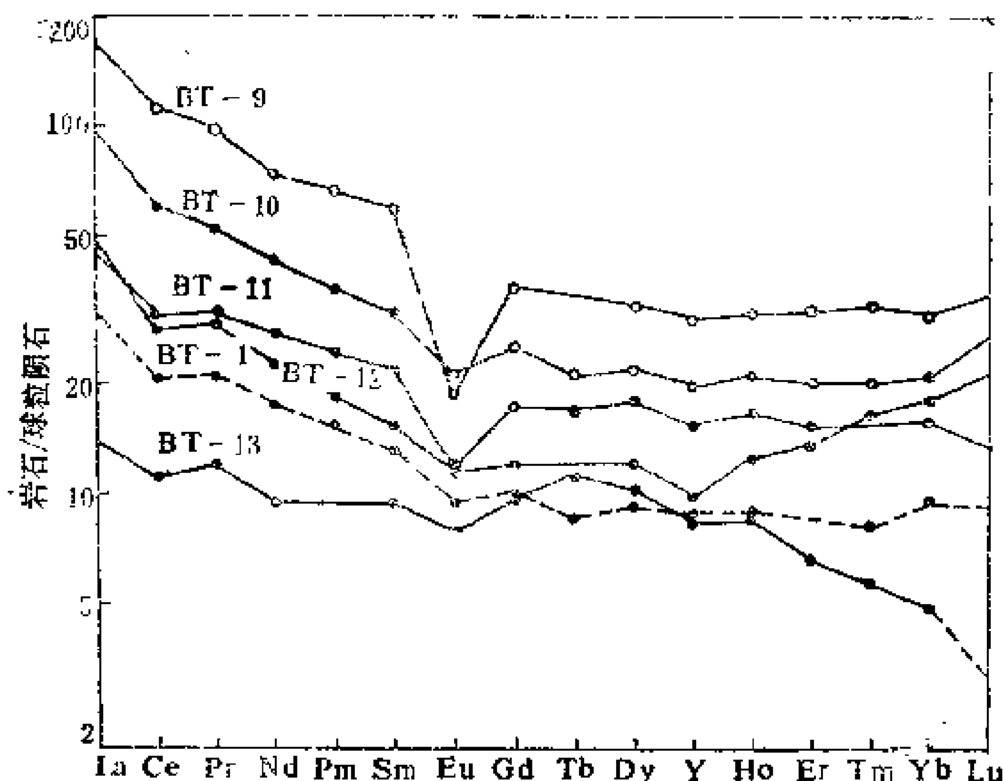


图45　平英花岗岩的围岩蚀变带中REE的分布型式
（据毛景文，1985）
BT-9—钾长石岩；BT-10—黑云母岩；BT-11—青盘岩；
BT-12—电英岩；BT-13—碳酸盐岩；BT-1—蚀变玄武岩。

表55　南非纳马卡兰德变粒岩和片麻岩中稀土元素的含量(ppm)

岩石类型		La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Eu/Sm	La/Yb
变粒岩	1	43.6	82.8	29.0	8.4	1.1	1.27	7.8	1.59	0.13	5.59
	2	35.5	73.9	26.4	8.6	0.63	1.23	4.5	0.87	0.07	7.89
	3	43.6	76.6	28.5	7.7	0.58	0.71	1.2	0.28	0.08	36.3
	4	23.2	37.2	15.2	3.7	0.36	0.45	3.7	0.87	0.10	6.27
	5	20.6	39.4	16.5	4.8	0.18	1.10	7.5	1.43	0.04	2.75
片麻岩	1	82.6	155.5	53.7	12.9	1.40	1.50	3.2	0.65	0.11	25.8
	2	58.6	175.0	55.8	11.8	2.00	1.07	18	0.85	0.17	3.26
	3	90.6	167.4	62.7	14.6	1.97	1.79	5.3	1.09	0.13	17.1
	4	74.4	121.5	49.4	11.8	2.11	1.49	3.2	0.60	0.18	23.3
	5	65.0	103.3	49.5	11.4	2.46	1.41	4.0	0.84	0.22	16.3

注：据T.S.麦卡蒂等，1978[52]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表56　　东南澳大利亚西部变质带中稀土元素的含量（ppm）

岩石类型	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	δEu	La/Yb
片麻岩	49.2	78.4	14.0	60.4	10.6	1.7	9.9	1.8	9.2	1.8	4.1	3.7	0.55	13.3
花岗岩	44.9	95.2	12.5	40.0	7.0	1.2	5.8	0.7	3.9	0.6	1.3	1.0	0.61	44.9
花岗岩	36.3	69.2	10.1	38.6	6.2	1.2	5.4	0.8	4.4	0.8	1.9	1.8	0.68	20.2
花岗岩	33.0	71.4	7.8	27.1	6.3	1.0	3.7	0.8	5.0	1.1	3.4	3.4	0.71	9.7
花岗岩	25.9	59.2	7.0	27.4	5.4	1.0	4.3	0.8	5.3	0.8	2.3	2.5	0.67	10.4
花岗岩	38.9	94.5	11.0	42.4	8.3	0.6	7.0	1.3	8.0	1.8	5.2	4.9	0.26	7.9
混合岩中片状黑云母包边	51.0	68.7	11.2	38.1	6.1	0.9	3.9	0.7	4.8	1.5	4.8	4.9	0.65	10.4
混合岩中的花岗岩脉	4.3	7.7	0.9	3.7	0.9	1.0	1.1	0.2	1.4	0.2	0.5	0.5	3.40	8.6

注：据R.C.普拉斯等，1977。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表57

各地榴辉岩中稀土元素的平均含量（ppm）

岩石类型		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	ΣCe/ΣY	δCe	δEu	(La/Yb)N
榴辉岩	南非罗博特维克多矿山金伯利岩筒	4.2	9.7	1.55	5.6	1.5	0.46	1.71	0.25	2.31	0.45	1.64	0.22	1.55	0.26	8.8	40.2	1.34	0.79	0.97	1.61
	澳大利亚西南北部基性角砾岩筒	3.6	14.1	2.5	11.7	3.8	1.25	5.2	0.75	5.7	1.00	2.75	0.41	2.00	0.32	27	82.1	0.82	0.94	0.96	1.07
	南非都托茨彭金伯利岩筒	7.4	37	5.4	20	4.9	1.44	4.7	0.75		1.33	2.9	0.46	2.3		23	111.6	2.15	1.16	0.99	1.91
	日本希柯库纯橄榄岩中大的包体	1.8	9.5	0.7	3.4	1.45	0.7	2.1	0.32		0.39	1.11	0.14	1.13	0.16	9.2	32.1	1.21	1.76	1.37	0.95

注：据A.G.赫尔曼，1970。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

五、海洋环境中的稀土元素

鉴于海洋环境在沉积作用中占有重要的地位，因此近年来人们对这一领域的研究日益加强。派普在"沉积旋回中的REE"一文中着重总结了海洋环境内的REE特征。马丁等认为，REE主要呈微粒物质的形式进入海洋，仅有少量呈可溶态。碎屑物质的REE含量与一般沉积物的相似，LREE相对有所富集。单一稀土元素无明显的亏损或富集。以上特征表明，REE在风化作用中发生的各种分异作用在其迁移过程中被消除。这也意味着，碎屑物质一旦进入海洋环境就堆积在那里，其中的稀土成分无重大变化。

进入海洋的可溶性稀土中，与MREE相比，LREE和HREE略有富集。LREE的富集反映这些元素在大陆地壳中的丰度较高，而HREE的富集可能反映这些元素形成可溶性络合物的能力较强。马丁等推测，大约有50%的REE可能从溶液中迁出。这可能是由于类似浮游生物那样的吸附作用以及氢氧化物的共沉淀作用所引起的。LREE有比HREE更先从溶液中迁出的趋势，可能是由于后者被更紧密地螯合，但没有单个的REE被优先迁出。

REE是海水中的次要成分，其浓度在每立升海水中仅有几个毫微克（10^{-9}克），对于稳定的元素来说，这是最低的浓度范围。REE从大陆进入海洋后就从溶液中迁出。这一结论主要依据三方面的事实：①REE在海水中停留的时间很短（见表58），表中所列的时间可能是最小值，如Nd同位素研究表明，Nd的停留时间要比表列的时间大10倍；②尽管REE在海水中有形成络合物（尤其是与碳酸根离子形成络合物）的能力，但REE在海水中的浓度大大低于其陆壳丰度；③REE在海水中是很不饱和的。

与河水不同，海水中明显地亏损铈，如表58所示，Ce在海水中的停留时间最短。戈德堡首先对此进行了解释，他推测在海洋中的Ce^{3+}被氧化成Ce^{4+}，并以CeO_2的形式从溶液中沉淀出

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

来，而其他REE仍呈三价状态。卡彭特等的实验证实了这一点。他们发现，在pH为8或更高的海水中，Ce^{3+}很快形成胶状的氢

表58　REE在海水中的浓度、停留时间及其存在形式

元素	浓度 (10^{-9} g/L)	停留时间 (年)	RE^{3+}在海水中的存在形式 (%)					
			自由态	OH	F	Cl	SO_4	CO_3
La	3	440	31	4	1	16	16	33
Ce	1	80	22	4	1	11	21	41
Pr	0.6	320						
Nd	3	270						
Sm	0.05	180						
Eu	0.01	300	11	7	1	5	8	68
Gd	0.7	260	11	4	1	6	13	65
Dy	0.9	460						
Ho	0.2	530						
Er	0.8	690						
Tm	0.2	1800						
Yb	0.8	550						
Lu	0.2	450	7	7	1	2	3	81

注：此表据A.J.弗利特，1984[2]。

氧化铈。

初步观测表明，铈从海水中析出可能发生在开放性的海洋而不是在河口或陆架水中。如马丁等发现，整个吉隆德河口的Ce/La保持恒定。赫格达尔等分析的一个白令海水样中无Ce异常。美国东海岸的近岸水比靠近大西洋的水样富铈10～100倍。再如清水洋和增田发现深海燧石有负铈异常，而在外陆架形成的燧石无负铈异常。由此可认为，铈在开放性海洋水中是亏损的。

在海洋的不同水域中，REE含量也有所不同。Ю.A.巴拉索夫等发现深海水中REE浓度明显大于表层水中的浓度。赫格达

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

尔等通过研究得出了REE分布型式与水域之间有明显关系的结论。而不同水域中Nd同位素组成的差异又支持了这一结论。

有很多种作用可以使REE从海水中析出，并能控制海水中的REE浓度。比如：①由于REE的浓度超过了其不溶盐类的浓度极限而发生简单的无机物沉淀；②REE被结合于生物物质或水成矿物中；③海水和成岩物质之间的海底分解反应；④在洋脊的热液海水与火成大洋岩石圈之间的相互作用；等等。由于海水中的REE浓度甚低，故第一种作用可能不存在。

特纳等考查了REE在海水中的行为，并成功地论证了是REE固态化学作用而非其水化学控制它们在海水中的浓度。他们提出，REE被优先结合到生物及水成矿物中可依据戈尔德斯密特的离子捕获概念来进行解释。按照他们的看法，LREE比HREE更易被结合到生物和水成矿物中。这是由于配位数效应（离子半径较大的LREE配位数最高）的作用超过了极化力（随原子序数增加而增加）的作用所致。

斯皮恩对抱球虫进行分析后得出两点结论：①抱球虫介壳有着稍高于海水的REE含量，说明它们从海水中富集了REE；②与海水相比，抱球虫中的REE发生了一定的分馏。这意味着LREE比HREE优先结合进入浮游生物中。她关于其它生物物质（包括无脊椎贝壳、珊瑚及旗鱼骨）的分析表明，其REE浓度比抱球虫低10～100倍。以上资料表明，钙质浮游生物介壳的生长，导致REE以生物体的方式从海水中析出。此外，阿伦赫斯等推测生物成因的磷灰石也从海水中夺取一部分REE。

目前，对包括来自大陆成岩物质在内的海底分解作用的认识很不一致，但以下几条线索是有意义的。一是布鲁尔等报道了在北大西洋的取样结果，它表明La与Al的行为有一致性，这意味着，在沉积作用中，至少La不受海解作用的影响；二是有证据表明，当海绿石形成时（其前身大概是大陆成岩物质）从海水中结合REE。此过程，尤其对Ce来说，是一个重要的作用；三是斯皮恩研究指出，海洋粘土REE含量的一半以上是被吸附在粘土

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

上面。派普亦报道过，赫格达尔发现远洋沉积物中约50%的REE可被HCl浸取，这种可溶部分的REE在其标准化分布型式图上，除Ce不富集外，与海水呈镜像反映。以上资料表明，粘土对REE的吸附，可能是REE从海水中析出的一个重要方式。派普还认为，海洋沉积物的无定形相在控制海水中REE含量上是重要的。他确定远海沉积物中约有10%的REE含在这些相中，而且它们是富Ce的。

有关REE及大量来自洋底的火山成岩物质的海底分解反应的论据是清楚的。火山物质经海解作用后产生各种粘土、沸石和其它矿物。此种作用形成的南太平洋蒙脱石具Ce亏损，且HREE相对富集。钙十字沸石亦被认为由此种作用所形成，其中所含的REE与蒙脱石的分布型式相似。上述矿物的REE含量，尤其是它们具Ce亏损，意味着这些矿物在形成时已从海水中夺取了REE。派普以蒙脱石的沉积速率比钙十字沸石大10～100倍为依据，推测前者从海水中摄取REE是后者的2.5倍（见表59）。此外，玄武岩经海底风化生成的蒙脱石和沸石可能亦有类似的作用。

由单纯的沉淀作用或部分海解作用形成的其它水成矿物亦有助于从海水中析出REE。最重要的水成矿物是重晶石、磷灰石、洋脊热液沉积物及锰结核。深海重晶石比一般沉积物的REE丰度要高，REE从海水进入该种矿物的富集过程可能包括简单的沉淀作用，或中间经过一个REE被吸附的过渡阶段，然后再从沉积物中解吸。

海洋磷块岩中的REE含量比一般沉积物要高，但含量变化很大。多数磷块岩具Ce亏损。阿特席勒把REE在磷块岩中的亏损和富集归因于海水源中REE的沉淀和固化作用。

洋脊多金属沉积物的REE含量可用来说明这些沉积物是从通过洋壳进行循环的海水热液中沉积而成的。从标准化图解中显示的负Ce异常可被用来指示沉积物的海水源。稀土在洋脊多金属沉积物中的高丰度（与海水相比）表明，这些沉积物肯定从海水

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表59　　海洋中REE的沉积速率

REE从海水中析出的方式	REE的沉积速率（10^{-9}克/厘米²·年）								
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	La①
生物成因的$CaCO_3$	0.49	0.36	0.46	0.08	0.02	0.01	0.04	0.01	0.06
生物成因的SiO_2	0.10	0.14	0.09	0.03	0.01	0.00	0.02		
铁锰结核	0.14	0.44	0.16	0.03	0.01	0.01	0.01		0.05
鱼骨									0.30
蒙脱石	1.26	1.79	1.27	0.28	0.07	0.06	0.22	0.01	1.60
钙十字沸石	0.50	0.18	0.50	0.16	0.04	0.02	0.07	0.01	0.25
无定形相	0.42	1.64	0.45	0.08	0.02	0.02	0.03	0.01	
总计	2.91	4.55	2.90	0.59	0.15	0.12	0.38	0.07	2.26

①据马丁等（1976），其余据派普（1974）。

中吸取了相当数量的REE。通过对蛇绿岩的研究表明，这种吸取能够在地壳内进行。在那里，氢氧化物可以在热液海水中形成。这些溶液中形成的硫化物并不能吸取REE，但由硫化物氧化而形成的"赭石"则像其他氢氧化物一样可以吸取REE。当然，并非所有这种沉积物都富含REE，如来自大西洋中脊北部的一些地区的多金属沉积物中的REE含量甚低。

海洋锰结核比一般的沉积物更富REE，特别是富Ce。其标准化图式多呈正Ce异常，仅少数锰结核因含明显的热液成分而显示负Ce异常。另外，锰结核与戈德堡及斯派思最初提供的沉积物有类似的标准化REE型式。事实表明，大量的沉积物（不是海解物）和广泛产出的锰结核是REE（尤其是Ce）的重要"储藏所"。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

艾尔德菲尔德等对REE如何进入结核的问题作了如下总结：①REE有直接的海水源，通过RE^{3+}氢氧化物的直接沉淀，以及通过与铁胶粒或其它结核状相的共沉淀方式而结合于结核的氢氧化物中；②REE虽有海水源，然而是通过它们从深海生物载体相中解脱之后的共沉淀作用而被结合的，这种生物相是方解石、鱼骨磷灰石或无机颗粒；③REE来源于其主体相为无机碎屑矿物的底层沉积物，通过表面交换作用被结合到结核中。

派普也提出了一个多来源说，即浅于3000～3500米（大约为溶菌线的深度）的太平洋结核直接从海水中获取REE；而较深的结核则从溶解的生物碳酸钙中得到REE。

艾尔德菲尔德等研究了一套太平洋结核。他们认为，这一套主要由钡镁锰矿组成的结核的REE含量，反映了结核中富铁相和富磷相的关系。他们指出，富铁相REE的标准化图式与海水的图式呈镜像关系，而富磷相REE的标准化图式与生物成因磷灰石的图式相似。

由于目前的研究程度较低，故尚难通过质量平衡的计算来讨论已知的海洋REE供给与海洋环境中REE沉积量之间是否相适应的问题。今后需要加强三方面的工作：①了解更多的微粒物质

表60　海洋水中稀土元素的平均含量（10^{-6}g/L）

采样位置	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
太平洋，水深100m处①	2.9	1.3	0.64	2.3	0.42	0.11	0.6		0.78	0.22	0.61	0.13
太平洋，水深4000m处②	3.4	1.2	0.64	2.8	0.45	0.13	0.7	0.14	0.9	0.2	0.8	0.17

采样位置	Yb	Lu	Y	ΣREE	ΣCe/ΣY	δCe	δEu	La/Yb
太平洋，水深100m处①	0.52	0.12		10.6	2.62	0.19	0.75	5.58
太平洋，水深4000m处②	0.8	0.16	13.3	25.8	0.50	0.15	0.79	4.25

①据哥德堡，1963[11]，②据赫格达尔，1967[12]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

在海洋中的行为；②更精确地确定海洋生物物质和水成物质的REE含量范围；③作出海洋火成岩石圈作用的定量估计。

将戈德堡等对海洋水中REE分析数据列于表60。

六、土壤中的稀土元素

总的说来，在这方面的研究较少。目前的工作主要涉及各种土壤中REE的丰度和分布特征，而对REE在土壤中的赋存状态，REE在土壤剖面中的分馏及其机制还很少研究。

（一）REE在土壤中的分布

土壤中的REE主要来自成土母岩，REE含量高低与母岩类型有关。由不同母岩发育的土壤，其REE总量及组成均有较大的差异。比如有的岩石富含轻稀土，而有的岩石却富含重稀土。各类岩石所发育的土壤中的REE不仅会继承其母岩的特征，而且还可能产生新的变异。

既然土壤中REE含量与母岩关系密切，则掌握各类岩石中REE含量与组成将有助于了解土壤中REE的含量与组成特征。一般说来，酸性岩和碱性岩中REE含量较高，而基性-超基性岩的REE含量较低。ΣCe/ΣY比值，从基性-超基性岩→中性岩→酸性与碱性岩有递增的趋势。

从美国、苏联俄罗斯平原和苏格兰产出的各种土壤的REE分析数据（表61）可看出，土壤中的ΣREE平均约为200ppm左右。灼烧过的苏联黑滨水沼土残渣中含有490ppm的ΣREE，即两倍于其他土壤。各地由花岗岩发育的土壤中REE含量变化较大，如广州红壤中ΣREE有时可高达600ppm，而海南岛山地黄壤中ΣREE不到100ppm。

在不同土壤中的单一REE含量亦不相同。如俄罗斯平原土壤（尤其是山地水沼土和灰化土）中，Ce占ΣREE的43～50%。在美国所测的土壤中，Ce占53%，Y占38%。土壤中的ΣCe/ΣY与地壳ΣCe/ΣY的平均值较接近。苏联托木斯克的土壤中单一REE占ΣREE的百分数列于表62。当土壤中腐殖质含量增高时，其

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表61　　各种土壤中的稀土含量（单位：ppm）

国家	土　　壤	土层	土壤中的ΣREE
苏联	山地水沼土（黑宾）	A_1	200
	灰化土	A_1	170
	灰化土（莫斯科）	A_1	100
	灰壤（图拉）	A_1	200
	黑钙土	A_1	180
	红钙土	A_1	150
美国	17种土壤平均值		240
英国	苏格兰10种土壤平均值		104①

注：此表据沈丽璞等，1985[54]，除①引自王玉琦等（1985）外，其余均引自A.П.维诺格拉多夫（1954）。

表62　　托木斯克土壤中的单个REE含量比率

元素	土　　壤	占ΣREE的百分比
Ce	冲积土	58.0
Pr	淋溶黑土	26.5
Nd	同　上	41.0
Sm	暗灰色森林土、富铁草甸土	20.4　23.2
Y	所有土壤	28.0

注：此表据刘铮，1981[54]。

REE含量也高。故在一些表层土中REE相对富集。如暗灰色森林土、淡灰色森林土、淋溶黑钙土、灰化土和生草灰化土等，但海南岛热带土壤则不同，其表层土(A)的REE含量均低于($A+B+C$)三层土壤的平均值，表明REE在下部淀积层中相对有所富集。

（二）土壤中的REE分布型式

各种土壤的REE分布型式均继承了成土母质的REE型式特

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

征。因此根据土壤的REE型式特征可判断其母质来源。如美国马萨诸塞州东哈姆北部一个土壤剖面中，于6个不同深度对30cm厚的土壤系统取样分析，发现自上而下REE含量递增，而各层

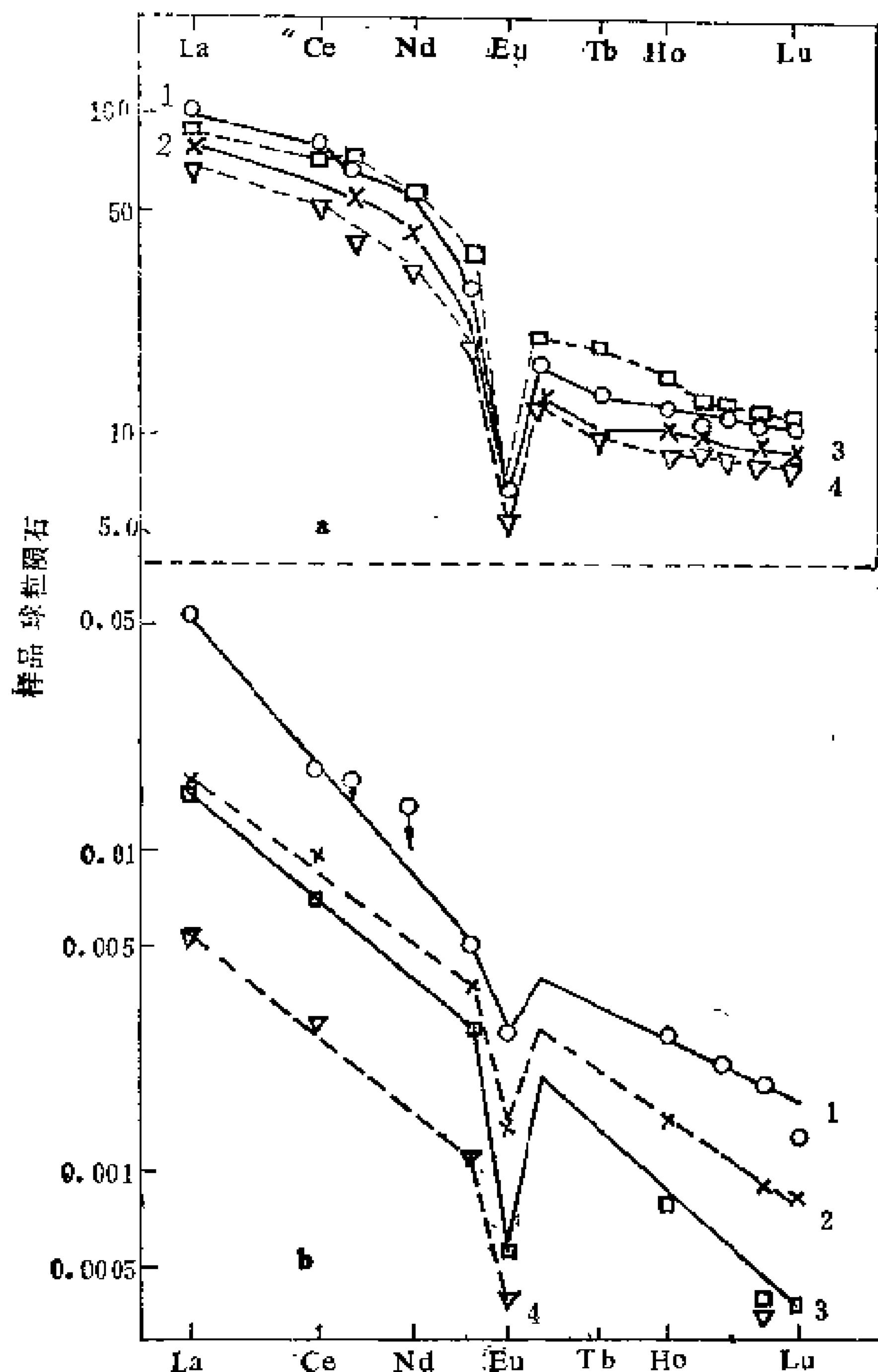


图46　东哈姆北部土壤和植物中的REE分布型式（据J.C.劳尔等，1979[54]）

a：东哈姆北部的土壤：1—15～20cm深度；2—5～10cm深度；3—10～15cm深度；4—0～5cm深度

b：东哈姆北部的植物：1—南瓜；2—玉米；3—豌豆；4—土豆

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

的 REE 型式却保持不变（见图46）。负铕异常明显，与大陆上常见花岗岩的REE型式相近，故推断该土壤可能与花岗岩有关。在此土壤中生长的植物的 REE 型式略有变异，即其球粒陨石标准化分布型式曲线的斜率略陡于土壤，表明植物中相对富集了LREE（见图46）。

据新西兰 6 对来自不同成土母质的铁锰结核及其周围土壤的REE资料，在铁锰结核中的 REE 比周围土壤更富集，但二者的REE 组成很相似（图47）。这充分说明铁锰结核及周围土壤皆来自相同的成土母质。铁锰结核有两种 REE 分布型式：①富铈型（如a，b，c）；②所有REE均相对富集型（如 d，e，f）。不

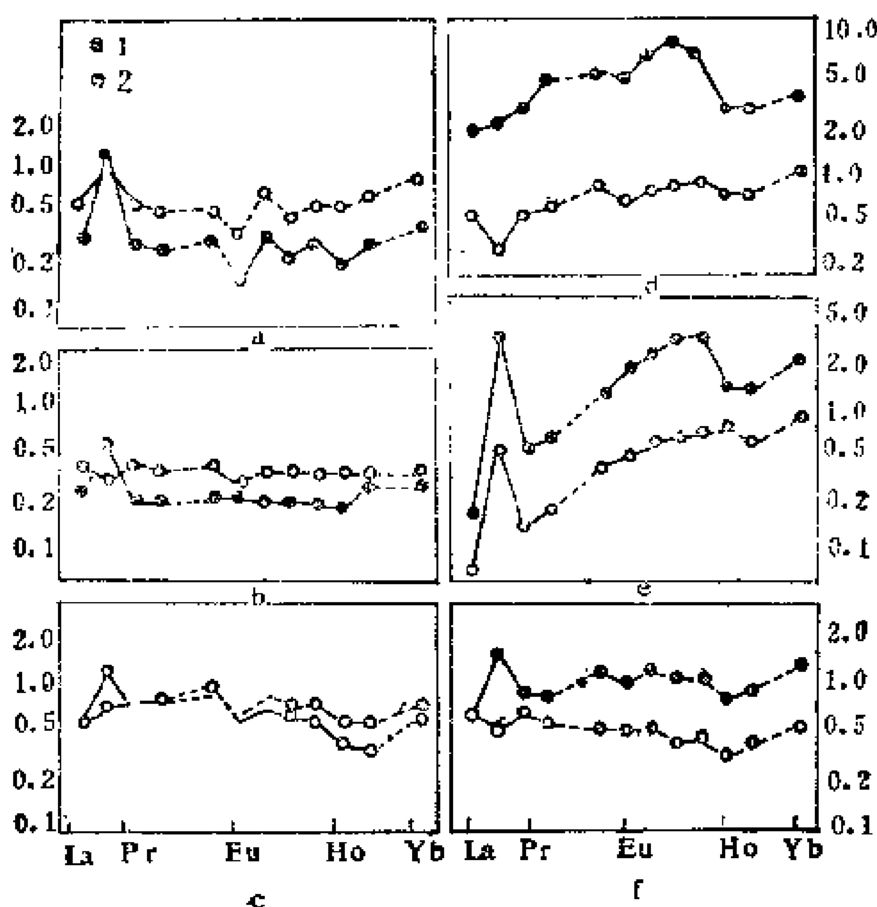


图47　新西兰的铁锰结核和周围土壤的页岩标准化REE 型式
（据P.C.兰金等，1976[54]）
1—铁锰结核；2—周围土壤

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

管哪种型式中的Ce都恒与ΣREE及Mn的含量成正消长关系。

土壤中的REE组成不仅与成土母质有关，而且受气候的影响。如新疆干旱地区的土壤与海南岛热带潮湿土壤中的REE分布型式有一定差异。从图48可见，干旱土壤中REE型式曲线均比较光滑，各种土壤的REE型式非常相似，La-Eu段曲线较陡，Eu-Lu段曲线几乎呈一条水平线。洛川黄土中的REE分布型式也具有这种特点。而海南岛热带土壤的REE型式曲线则很不平滑（图49）。

罗德赛特（1973）认为用球粒陨石（或页岩）标准化的方法处理REE数据对研究REE的地球化学行为无疑是很重要的，但用内插法在REE型式曲线上估算未测定的REE含量也并不都是可行的。如在热带和亚热带地区土壤中的REE，用这种方法估测会带来较大的误差。因据近来核子化学和核子物理研究以及两相萃取和分离单一REE的实验结果，他认为REE的分配系数不一定是原子序数的函数。在风化作用强烈的岩石和土壤中的REE型式往往呈锯齿状，除了与分析误差有关外，在表生条件下REE行为的差异性可能是一个重要原因。

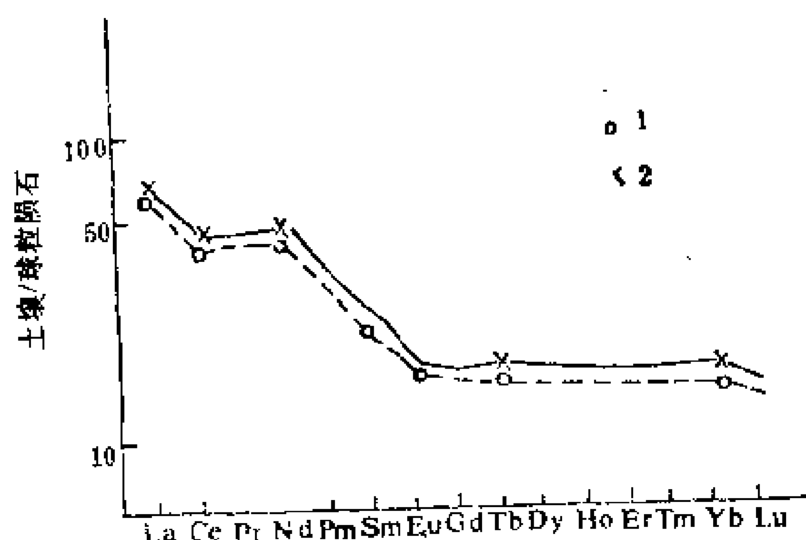


图48　新疆干旱土壤中REE分布型式（据王玉琦等，1985[54]）

1—草甸土，2—绿州潮土

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

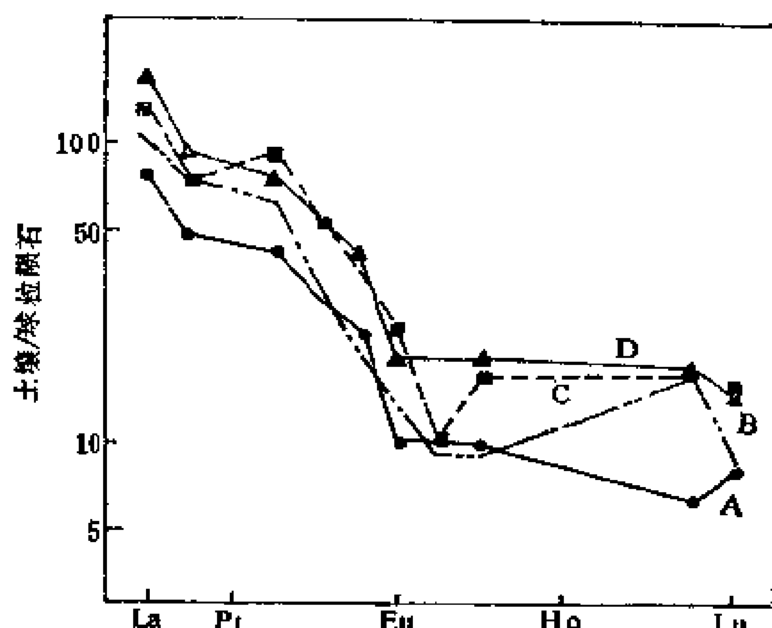


图49　海南岛由沉积岩和沉积物发育的土壤的REE分布型式
（据王景华等，1982[54]）
A—燥红壤；B—水稻土；C—红色石灰土；D—水稻土

七、生物圈中的稀土元素

早在十九世纪后期就已开始了这方面的研究，如科萨（1878）曾报道橡材、烟草、葡萄等植物中含有少量REE。后来，鲁宾逊等又详细研究了北美胡桃树中的REE。但总的看来，迄今为止这一领域的研究仍很薄弱，许多方面还是空白。但是REE在生物圈中的分布及分配特征的研究，不但对于探讨REE地球化学性质和演化具有特殊意义，而且对于矿床成因及资源开发利用等方面也有重要意义。鉴于在从磷灰石与磷块岩矿床中提取磷肥的同时，以及从土壤外壳中可获取数百万吨RE_2O_3，故今后应加强对REE在土壤—水—植物—动物—人的循环中的生物学作用的研究，从而可以更合理地从磷酸盐基地中提取REE。现分植物、煤、海洋生物、生物磷酸盐及人体等方面叙述如下。

（一）REE在植物中的分布

不同种类的植物对REE具有不同的摄取能力，在一般情况下，植物中的REE含量为10～200ppm。在一些植物中的REE含

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

量如下（表63）。

表63　　若干植物中的REE含量(ppm)

植物名称	REE含量	植物名称	REE含量
苜蓿（花期）	20～51	防风（根部）	11
甜菜	20	地衣	267
菠菜	51～148	苔藓	100
萝卜	22	松柏树叶	62
番茄	4		

注：此表据刘铮（1981）与Yliruokanen(1975)[55]

然而，某些植物中的REE含量却很低，如土豆、南瓜、豌豆等仅为20ppb左右。含REE较高的植物为北美胡桃，其叶片中REE含量为3～2300ppm，且随成土母质类型的不同而异。生长在花岗岩和片麻岩形成的土壤中的胡桃，其REE含量比在基性岩和砂岩形成的土壤中的胡桃高得多。

尽管某些植物的REE含量差别很大，但它们的REE分布型式十分相似，即普遍呈微弱的负铕异常，与HREE相比，LREE稍有富集，其与土壤中的REE分布型式很类似（图50）。但是，植物中的REE相对于生长它们的土壤来说，已发生了轻微的分馏，尤以LREE表现特别明显，比如土豆、豌豆、南瓜等植物的$(La/Lu)_N$为25，而在生长它们的土壤中$(La/Lu)_N$只有10左右。

某些植物的REE分布型式可随生长土壤的成土母质类型不同而呈现微小的差别。帕帕斯(1963)发现不同产地的鸦片灰粉中REE分布型式明显有别，故可利用REE分布型式来鉴别鸦片的产地。

从北美胡桃树叶富含REE这一事实来看，此种植物堪称植物王国中的REE富集器。当然，近年来还发现其它一些植物亦可选择性地富集单一REE。如伊立鲁凯恩（1975）报道生长在由

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

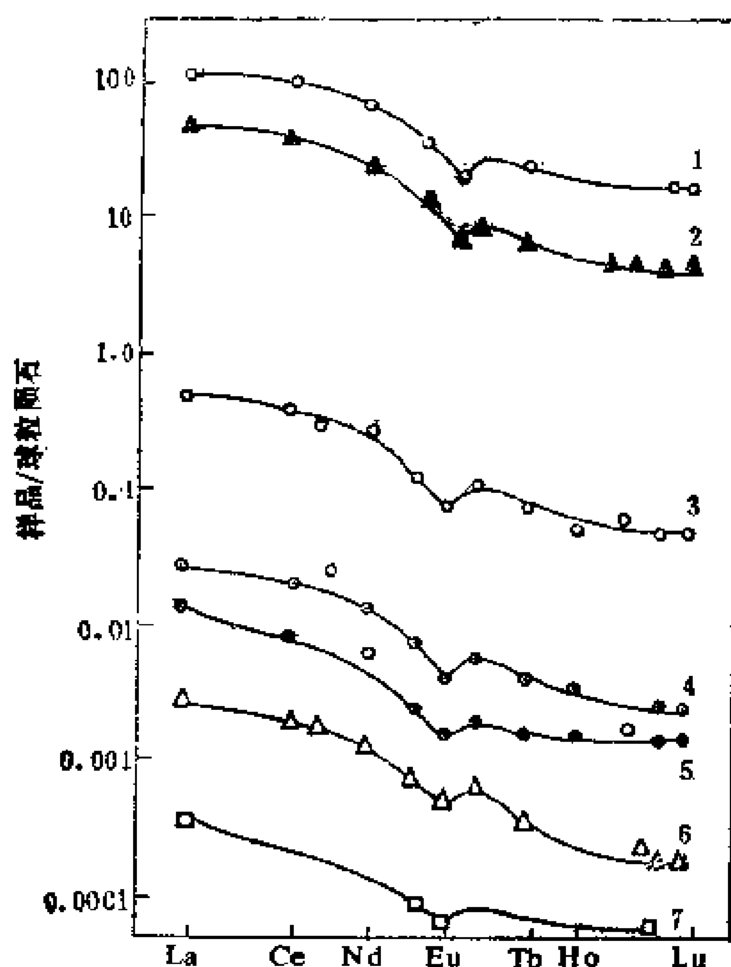


图50　某些植物及土壤的球粒陨石标准化REE分布型式
（据劳尔和韦默，1982[55]）
1—大麦土壤；2—油页岩；3—豆类；4—小麦；
5—稞麦；6—大麦；7—水稻

伟晶岩形成的土壤中的一些植物含Y为860ppm，La为450ppm和Ce为900ppm。在土壤中有些低于检测限的单一REE亦可富集于植物中，如芬兰博德地区土壤中的Eu极低，但在该区生长的苔藓和地衣却含Eu为1～5ppm。

REE在植物中的生理功能目前还不太清楚，虽然在施用稀土化合物后使许多农作物取得了明显的增产效果。农业专家们认为，REE并不具有肥料的性状，也不像标准的刺激素，因此称之为稀土"微肥"是不科学的。浙江农大的研究者曾指出Eu与Mn的作用很相似，可被看成是功能元素。由于对REE的植物生

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

理功能尚未查明，故暂时直称稀土化合物比较恰当（“农乐”作为商标名称当然可以）。在一亩地里施用30～50g“农乐”后即可促进农作物生根、发芽、枝叶繁茂，光合作用增强，叶绿素增加，并可促进作物对磷的吸收和运转，从而取得明显的增产与改善作物品质的效果。如甘蔗每亩地可增产600～1000斤，蔗糖份增加0.5～1%，甜菜和西瓜的产量与含糖量均有明显增高（详见表64）。

表64　　施用“农乐”后农作物的增产效果

农　作　物	增产率(%)	农　作　物	增产率(%)
水稻	8	烤烟	10
小麦	6～15	甜菜	亩产增0.4～0.8kg 含糖量增0.4～1%
花生	>10	甘蔗	亩产增0.6～1kg 蔗糖份增0.5～1%
茶叶	10～20	西瓜	含糖量增0.5～1.1%
橡胶树	生胶增产10～15 质量达到一级品	水仙花	产值增加25

注：此表据“稀土农用技术开发中心”资料，1986。

（二）REE在煤中的分布

在大部分煤（尤其是含灰份较低的煤）中，ΣY（特别是Y和Yb）的含量较高。哥尔德施密特和彼得斯（1933）曾分析德国和英国若干个煤样灰份中的REE，测得Y的平均值为100ppm，最高达800ppm。苏联基什洛夫煤田煤样所含的REE中，Y所占的比例高达53%。但斯科菲尔德等（1964）测定宾夕法尼亚西部煤中的REE含量较低（表66）。REE在煤中的分布有以下特征：①低灰份的煤相对富集HREE；②随灰份含量增加，REE丰度也增加；③随灰份含量增加，煤的REE分布型式越接近页岩。此外，煤的REE丰度和SiO_2、Al_2O_3之间一般呈正相关。上述特征表明，煤中的部分REE与粘土物质密切相关。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

在沉积作用过程中，生物和有机质对REE运移的影响主要表现为化学吸附作用。在表生条件下，岩石与矿物中的稀土，尤其是重稀土在水溶液中能形成稳定的络合物，因而首先被淋溶出来，从而造成在局部水体中富含重稀土。此时如有成煤物质加入，成煤有机物将会通过化学吸附和有机配位体的络合作用将溶液中的REE吸收进入煤中，从而导致此种含灰份较低的煤中富含重稀土。对于含灰份较高的煤，其中的大部分REE有可能是在成煤作用过程中，由成煤物质与碎屑物质机械混合后，在长期的成岩阶段中发生REE再分配的结果。

（三）REE在海洋生物中的分布

这里所说的海洋生物主要指海洋浮游生物的碳酸钙介壳、大陆架沉积物中的贝壳遗骸以及大洋热带水域的珊瑚礁。钙质海洋生物的REE含量一般都比较低（见表65）。

从表中可以看到，生物碳酸盐中LREE相对富集，尤其是La、Ce、Nd等在REE组成中所占比例最大（因采用仪器中子活化分析，Pr不能测定）。显然由于晶体化学特性的不同，而使LREE比HREE更易于进入钙质生物相中。

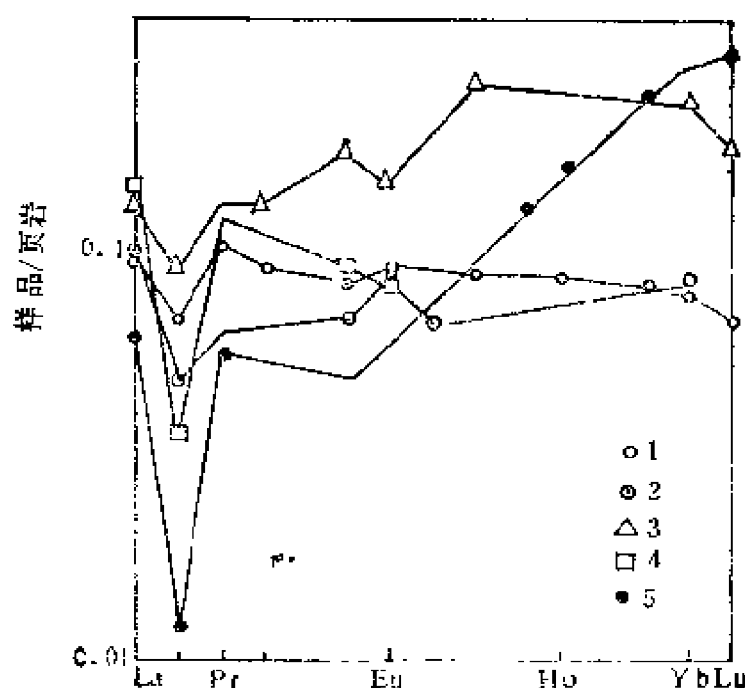


图51　一些海洋生物及海水的REE分布型式（据派普，1974[55]）
1—有孔虫；
2—贝壳；
3—硅藻；
4—浮游生物；
5—海水（×10⁶倍）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

虽然海洋生物碳酸盐中相对富集LREE，但其页岩标准化REE型式却呈现出Ce的明显亏损，这主要反映了海水的REE型式特点（图51）。另外，海洋硅质生物介壳亦具有相似的REE型式。这表明，海洋生物中的REE是海洋生物直接从海水中吸收的，而且在吸收过程中REE未发生明显的分馏。

（四）REE在生物磷酸盐中的分布

所谓生物（成因的）磷酸盐，这里主要指各种动物骨骼及其

表65　若干海洋生物中的REE含量（ppm）

样品名称及产地	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
贝壳，美国加洋西海岸	0.129	0.78	0.053	0.256	0.038	0.012	0.055	0.01		0.01
贝壳，中国东海大陆架	3.79	4.30			0.518	0.146	0.385	0.066		
有孔虫，中国东海大陆架	4.94				0.758	0.225	0.293	0.131		
有孔虫，太平洋	1.28	0.355		1.0	0.199	0.06	0.29		0.33	
有孔虫，南大西洋	3.8	5.5		3.5	0.65	0.15		0.11		
更新世珊瑚，佛罗里达海湾	0.052		0.028		0.013	0.003	0.013			0.006
现代珊瑚，佛罗里达海湾	0.08	2.7		0.71	0.079	0.058	0.072	0.006		0.005
更新世珊瑚（22个样平均）	0.4	0.3			0.1	0.01		0.014		
全新世珊瑚（10个样平均）	0.2	0.1			0.21	0.017		0.014		
浮游生物，南大西洋	5.69	2.94			0.68	0.121				
浮游生物（灰）	20	21.76				0.538				
硅　藻	5.73	8.21		6.71	1.50	0.404	1.78		1.69	

注：据吴明清等（1983）。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表65

样品名称及产地	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	资料来源
贝壳，美国新泽西海岸	0.033	0.005	0.019	0.003	0.22	1.63	斯科菲尔德等，1964
贝壳，中国东海大陆架			0.328				吴明清等，1983，1985[55]
有孔虫，中国东海大陆架			0.072	0.12			
有孔虫，太平洋	0.27		0.28			≈4	埃尔德菲尔德，1981
有孔虫，南大西洋			0.28	0.042		≈14	派普，1974
更新世珊瑚，佛罗里达海湾			0.008		0.089		斯科菲尔德等，1964
现代珊瑚，佛罗里达海湾	0.019	0.003	0.018		0.124		
更新世珊瑚（22个样平均）			0.1	0.01			谢勒等，1980
全新世珊瑚（10个样平均）			0.066	0.009			
浮游生物，南大西洋							图尔基安等，1973
浮游生物（灰）							
硅藻	0.998		0.859				埃尔德菲尔德，1981

化石。就现有资料看来，现代动物骨骼中含REE甚低。如牛骨灰份中含ΣREE约0.01ppm，老鼠灰份中含ΣREE为1.8ppm，鱼骨、鱼牙齿及鲸鱼耳骨中含REE也很低。但就某一块骨骼而言，在骨骼表层的REE含量相对较高。

同现代动物骨骼相比，生物磷酸盐化石中含REE甚高。如俄罗斯陆台沉积物中，12个古生代的鱼骨残骸平均含ΣREE为8700ppm；苏联中生代和新生代的鱼骨残骸平均含ΣREE为

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表66　在某些磷酸盐物质及煤中REE的平均含量（ppm）

物质	产地	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE
磷酸盐物质	中生代与新生代鱼骨碎片（67个样品平均）	1500	2700	500	1500	435	20	330	30	300	50	22[illegible]		100		1750	9500
	俄罗斯地台古生代鱼化石（12个样品平均）	1083	2263	538	1817	413		468	61	305	52	122	35	53	18	1362	8700
	牛骨灰	0.01	0.0185		0.0091			0.0042		0.0031						0.02	
	老鼠灰	0.33	0.58	0.073	0.33	0.043	0.016	0.049	0.012		0.017	0.035	0.010	0.026	0.0075	0.24	1.8
	俄罗斯地台古生代与中生代磷酸盐结核（21个样品平均）	95	192	30	133	29	4	31	4	21	5	14	3	13	3		720
	磷块岩	160		34	96	24	5.8		3.5		3.9		2.1	11		196	900
煤	宾夕法尼亚西部等地（2个样品平均）	4.1	11.5	2.2	4.7	1.6	0.7	1.6	0.3		0.3	0.6	0.1	0.5	0.07	4.7	34

注：此表据A.G.赫尔曼，1970[11]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

9500ppm（表66）。此外，海底鱼骨磷灰石含稀土也比一般沉积物要高得多。海洋鱼骨磷灰石也具有类似于海水的REE型式，Ce也呈现明显的亏损，表明海洋鱼骨磷灰石中的REE也是来自海水。但为何生物磷酸盐残骸中会如此富集REE？布劳克斯（1961）认为，在鱼的生命过程中要在其骨骼中富集如此高浓度的REE显然是不可能的，现代鱼骨中所含的REE最高也不超过100ppm，故推测鱼骨残骸中REE的富集是在沉积物的成岩过程中，REE不断与钙发生置换的结果。

（五）REE在人体中的分布

由前述各章节得知，地壳含ΣREE为165.35ppm，世界土壤中平均含ΣREE为0.015～0.024%，植物体中一般为0.002～0.003%，人体中约为0.007%（REE占人体重量百分数），动物骨灰中为0.0002～0.8%，河水中为14×10^{-5}毫克/升，湖水中为<0.001ppm等等，均表明自古以来REE就参加了自然界生物链的循环。人们每日从粮食、蔬菜、水果和饮水中摄入一定量的REE，据计算我国北方成年人（以食小麦为主）的摄入量为2.25毫克/日/人，南方成年人（以食水稻为主）为2毫克/日/人。

人类也是地球演化的产物，地球由主要元素与微量元素组成，人体亦不例外，因此在人体内存在一定量的微量元素（包括REE）是正常现象。反之，若缺乏必要量的微量元素则可能引起各种疾病。但关于REE在动物中的生理功能目前也还不清楚，若人们食入过量（超过正常含量）REE，特别是HREE后对人体的毒害性如何尚有待于进一步查明。

有关REE在人体内分布的资料很少见。G.V.莱恩加尔等（1978）曾公布了在人体组织中的REE含量数据（表67），在人体的骨骼中REE含量最高，其次为头发与指甲等。苏联人曾报道在某些地方人的肺里含有较高的REE，可能与呼吸的空气有关。在某些离子吸附型REE矿区内人们的头发中含REE较高（达5～6ppm）而在另一些非离子吸附型REE矿区内则较低（为0.*n*～*n*ppm）。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表67　　REE在人体组织中的含量(ppm)

人体组织	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Dy	Yb	Y
脑	0.001～0.036							
心脏	0.0012							<3400
肾	0.003	0.003						<150
肝	0.08	0.08						<50
肺	0.01	0.05		0.003	0.001	0.002		<920
喉								<250
盲肠								<1500
齿(珐琅质)	<0.02	0.07	0.045	<0.08	<0.04	<0.08	<0.1	<0.007
头发	0.15～0.65							
指甲	0.31	0.6						
脾								<1300
皮肤	0.072			0.07				
骨	0.2～6.0							0.07
血液①		<0.002	<0.001	0.008	<0.004	<0.008	<0.006	0.0047

注：此表据G.V.莱恩加尔等，1978[81]。
①血液中REE含量单位为mg/l。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第四章　稀土元素在地质领域内的应用

一、测定岩石与矿物的年龄

从70年代开始，钐钕法已用于地质年龄的测定，即依据于^{147}Sm经过α衰变形成^{143}Nd的多少来计算岩石的年龄。其衰变常数$\lambda = 6.54 \times 10^{-12}$年$^{-1}$，是现有地质年龄测定法中最小者，也是唯一的母体与子体属同系元素的一个衰变系列，从而决定了Sm-Nd法有其独特的优点。因Sm与Nd的离子半径与化学性质很近似，使放射性成因的子体^{143}Nd形成后很自然地继承母体在晶格中的位置，而不易逃逸。再即Sm和Nd抗变质能力很强，所以Sm-Nd法比Rb-Sr法、U－Pb法有更大的优点，它可测定变质作用以前的岩石形成时间，故Sm-Nd法可有效地用来测定古老岩石的年龄。

其具体方法如下。如果岩石形成时含有一定数量的Sm，则随着时间推移，^{147}Sm逐渐减少，^{143}Nd逐渐增多。^{143}Nd的增多与时间的关系如下式所示：

$$^{143}Nd_t = {}^{143}Nd_i + {}^{147}Sm(e^{\lambda t} - 1) \qquad (4-1)$$

式中 $^{143}Nd_t$、^{147}Sm——单位重量岩石或矿物中现有的^{143}Nd和^{147}Sm的总原子数；

$^{143}Nd_i$——同一单位重量岩石或矿物中^{143}Nd的初始原子数。

由于$^{143}Nd_t$和$^{143}Nd_i$的差值甚小（常在测量误差范围之内），故在计算年龄时常采用下式（Sm-Nd法年龄测定的基本公式）：

$$\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_t = \left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_i + \frac{^{147}Sm}{^{144}Nd}(e^{\lambda t} - 1) \qquad (4-2)$$

式中　$(^{143}Nd/^{144}Nd)_t$、$(^{147}Sm/^{144}Nd)$——现在样品中的值；

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$(^{143}Nd/^{144}Nd)_i$——样品形成时的值；

t——样品形成的时间；

λ——^{147}Sm的衰变常数。

对于一组同时形成，又具有相同成因，且在形成后保持封闭系统的样品，公式(4-2)为一直线方程。由其斜率可求出年龄t，由其截距可求得$(^{143}Nd/^{144}Nd)_i$。利用此法求出的年龄称等时年龄。

假设样品的$(^{143}Nd/^{144}Nd)_i$和同时代的球粒陨石的$^{143}Nd/^{144}Nd$值相同，可以得到另一个计算模式年龄的公式：

$$T_m = \frac{1}{\lambda}\ln\left[\frac{\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_{CHUR(O)} - \left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_m}{\left(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd}\right)_{CHUR(O)} - \left(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd}\right)_m} + 1\right] \tag{4-3}$$

式中　T_m——模式年龄；

$(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR(O)}$、$(^{147}Sm/^{144}Nd)_{CHUR(O)}$——球粒陨石均一化源区(Chondrite uniform reservoir)的值；

$(^{143}Nd/^{144}Nd)_m$、$(^{147}Sm/^{144}Nd)_m$——现在样品中的值；

λ——^{147}Sm的衰变常数。

样品的模式年龄代表样品物质由地幔分离的时间，它对研究行星的演化有重要作用。如果岩石直接由地幔产生，T_m代表岩石形成的时间。如果岩石由地壳重熔产生，或者由亏损地幔产生，则T_m就不代表岩石形成的时间了[74]。

Sm—Nd体系首先被用于测定陨石和月球样品的年龄。鲁麦尔等测定月岩样品的年龄为44～33亿年，并测定月球玄武岩为37±0.7亿年，还结合Sm/Nd比值的研究指出月球在43.5±1.0亿年前曾发生过一次大的分异，这与其它同位素法的测定结果一致。以后Sm-Nd法又成功地用于地球岩石和矿物年龄的测

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

定。如杰科逊等用此法测定挪威太古代混合岩的形成时间（为26.4亿年）和变质作用时间（为18亿年），从而否定了前人用U-Pb法测得为34亿年的数据。再如汉密尔顿等用此法测定格陵兰伊苏阿变火山岩为37.7±0.42亿年，与其他方法的测定值基本吻合。

需要指出的是，岩石或矿物中$^{143}Nd/^{144}Nd$随时间进展比值增大的速度与岩石的REE分布型式有关。比如，在LREE亏损的岩石中，Sm/Nd比值高，$^{143}Nd/^{144}Nd$随时间进展比值增长较快，反之，在LREE富集的岩石中，比值增长较慢。因此，在利用上式讨论地质年龄时应结合岩石REE分布型式来考虑。另一方面，根据岩石现有Nd同位素成分（如$^{143}Nd/^{144}Nd$）又可推导岩石最初的REE分布特征。

Sm-Nd法已有效地用于对地幔岩石及其成因的研究。目前普遍认为地幔是不均一的，地幔的各部分具不同的Sm/Nd比值，因此，不同类型岩石的Nd同位素成分有明显的差异，但同一类岩石（如拉斑玄武岩），尽管其产地不同，却具有相近的同位素成分。P.理查德等列出了一些岩石或矿物的Nd同位素成分（表68、图52），并且指出，拉斑玄武岩和碱性玄武岩Nd同位素比值的系统差别表明它们是从地幔的不同部分导生的。此外，拉斑玄武岩的$^{143}Nd/^{144}Nd$比球粒陨石高，而碱性玄武岩的与球粒陨石类似，这使理查德等人认为，由于地幔分异的结果，使拉斑玄武岩的源区具LREE亏损型式，后者应是原始物质经部分熔融后剩下的残留体❶。

REE用于测定岩石和矿物年龄的方法不止一种，除Sm-Nd体系外，尚有Lu-Hf体系与Ba-La-Ce体系。同位素^{176}Lu通过β^-蜕变成^{176}Hf，其半衰期为3.5×10^{10}年。因Hf属极难溶的金属，对Hf同位素比值的精测技术仅最近才获解决。帕奇特和塔特萨姆托(1980)测定了钙长辉长陨石和现代玄武岩的$^{176}Hf/$

❶据袁忠信，1981，稀土元素及其在岩石成因研究上的应用简介。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表68　　一些岩石和矿物的Nd同位素成分

样品号	岩石类型及其产地	143/146	144/146	145/146
AX_4	法国比利牛斯的深熔花岗岩（330百万年）	0.70684±8	未　　测	0.48220±8
COSr	法国比利牛斯的花岗闪长岩（270百万年）	0.7032±64	1.3831±13	0.48[illegible]19±42
P41	乌干达的碳酸岩	0.70782±12	1.38216±18	[illegible]±9
$TF_{11}O$	卡那利岛的碱性玄武岩	0.70799±6	1.38203±11	0.48210±3
T_4	亚速尔群岛的碱性玄武岩	0.70800±6	1.38210±12	0.4[illegible]±4
S_4	同上	0.70802±16	1.38199±24	0.4[illegible]07±9
CH31	大西洋中脊法穆尔地区36°N东壁拉斑玄武岩	0.70840±12	1.38235±20	0.48[illegible]4±8
〃	同上	0.70832±12	1.38195±20	未　　测
NAL_{27}	冰岛拉斑玄武岩	0.70837±10	1.38223±14	0.48216±8
〃	同上	0.70820±16	1.38196±16	0.48215±10
ARP_{74}	大西洋中脊阿穆尔地区拉斑玄武岩	0.70830±17	1.38204±27	0.48221±13
〃	同上	0.70819±4	1.38196±7	0.48198±3
TD_{10}	大西洋中脊52°N吉布斯断裂带拉斑玄武岩	0.70834±10	1.38213±5	0.48215±8
T_{87}	大西洋中脊北纬25°拉斑玄武岩	0.70828±10	1.38205±16	0.48199±7
T_{2}[illegible]	同上	0.70844±12	1.38204±20	0.48206±11
PDIP	东太平洋隆起拉斑玄武岩	0.70839±6	1.38204±9	0.48206±11
II1327	大西洋中脊北纬11°拉斑玄武岩	0.70836±9	1.38207±14	0.48220±6
AD_{3-3}	大西洋中脊南纬6°拉斑玄武岩	0.70854±9	1.38185±15	未　　测

注：此表据P.理查德等，1976[75]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

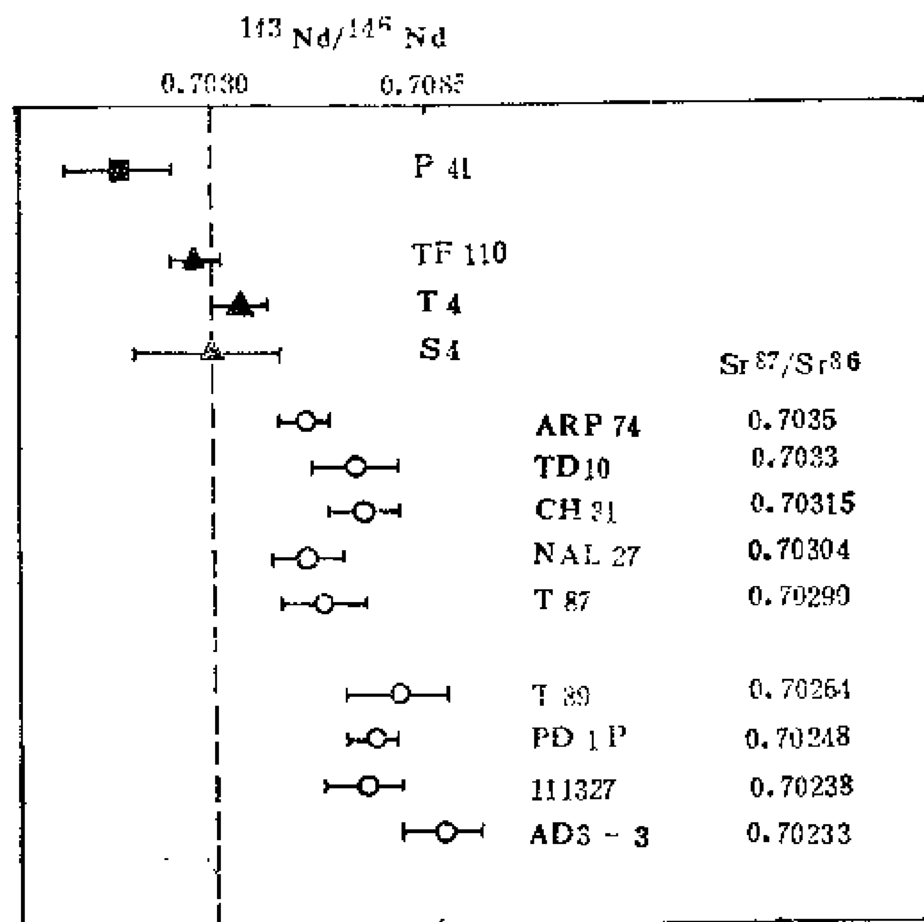


图52　碳酸岩、碱性玄武岩和拉斑玄武岩的Nd^{143}/Nd^{146}的比较图解（虚线代表45.5亿年单阶段封闭球粒陨石体系的现代Nd^{143}/Nd^{146}比值）（据P.理查德等，1976[75]）

^{177}Hf。Lu-Hf蜕变模式的等时线方程为

$$\frac{^{176}Hf}{^{177}Hf}=\left(\frac{^{176}Hf}{^{177}Hf}\right)_i+\frac{^{176}Lu}{^{177}Hf}(e^{\lambda t}-1)\tag{4-4}$$

式中　t——样品年龄；

λ——衰变常数；

$(^{176}Hf/^{177}Hf)_i$——Hf同位素的初始比值。

帕奇特等测定的钙长辉长陨石是45.5亿年前一次主要行星分异作用的产物，其年龄已用Rb－Sr、U－Pb和Sm－Nd等方法研究过，故可用这些结果来估计^{176}Lu的β^-蜕变的半衰期。帕奇特等得到的初始比值$^{176}Lu/^{177}Hf$是地球和其他内行星Hf同位素

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

初始比值（为0.27973），在近代玄武岩样品中，$^{176}Hf/^{177}Hf=0.2828\sim0.2835$，在同样的岩石中$^{143}Nd/^{144}Nd=0.5125\sim0.5133$，可以看出Hf与Nd同位素之间为正相关关系，说明Lu/Hf和Sm/Nd的行为在其上地幔源区演化过程中始终是紧密关联的。今天的$^{176}Hf/^{177}Hf=0.28295$，整个地球在45.5亿年时Lu/Hf=0.25。大多数来自地幔的岩石比整个地球的放射性成因Hf同位素比值要高，说明其地幔源区在很长历史时期中，Lu/Hf比值较高。

同位素^{138}La通过β^-蜕变成^{138}Ce，通过电子捕获β^+蜕变成^{138}Ba，前者半衰期为2.69×10^{11}年，后者约为1×10^{11}年，其衰变常数分别为2.58×10^{-12}/年和4.44×10^{-12}/年。

田中刚和增田第一次成功地用La-Ce法测定了南非布什菲尔德杂岩上部带辉长岩的年龄，测定值与Rb-Sr、Sm-Nd法基本一致，只是误差较大。

增田等(1983)又用La-Ce法测定了澳大利亚恩内巴地区的独居石年龄。他们测定$(^{138}Ba/^{137}Ba)_i=9.144$，两个独居石样品年龄分别为685和725百万年。因独居石在花岗岩中广泛分布，故此法适用于测定花岗岩的年龄。

二、研究岩石、矿石、矿物的成因与分类

岩石、矿石与矿物中的REE组成特征可用于探讨其成因。不仅对火成岩，而且对沉积岩与变质岩也适用。就火成岩而言，通过REE定量模式的计算可以确定其由部分熔融或者分离结晶作用所形成；根据REE球粒陨石标准化分布型式的异同可为岩石的成因与分类提供证据。比如，作者根据湖南香花岭431岩墙与癞子岭花岗岩REE分布型式及REE参数的相似性，论证了黄玉霏细斑岩为地壳重熔型花岗岩浆的晚期分异产物[24]。又如对花岗伟晶岩的成因长期来争论不休，主要有费尔斯曼的残余岩浆说与查瓦里茨基的交代说。而按照分离结晶作用的原理，如果某伟晶岩体由残余岩浆形成，则其REE地球化学特征应与母花岗岩间为

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

继承发展关系，REE分布型式应该类同，且负铕异常应愈加明显。反之，若某伟晶岩体由深部上来的溶液对原岩进行重结晶与交代作用而形成，则不应具有上述特征。因此，REE地球化学特征可用来鉴别伟晶岩的成因。再如，人们在花岗岩方面已累积了大量的REE数据，它们对太古代花岗岩的成因，花岗岩类型的划分以及成矿花岗岩的判别等提供了有效的证据。由于REE的地球化学特性，它可作为花岗岩类矿床形成时某些作用过程的监测器，因它能明显反映处于变化中的流体性质。例如，在斑岩条件下的岩浆热液流体导致出现钾化，并有LREE的强烈富集，这反映流体具有高的pH值和小的流体/岩石比值，在对Cu、Au等金属的迁移中，Cl^-络离子占主导地位。而随着大气降水的逐渐加入（出现青盘岩化、绢英岩化和泥化），pH逐渐降低，流体/岩石比值增大，F^-与CO_3^{2-}在对Mo、W等金属迁移的络合物形式中变得重要起来，它们在热液流体中的活动性可由HREE的参与而得到说明。因此，在局部范围内（例如在某个斑岩矿床内），对未蚀变和热液蚀变岩石内REE成分的分析将有助于了解矿床的成因。在一些实例中甚至可为合理布置钻孔提供依据[79]。在沉积岩方面，REE地球化学可对碎屑沉积岩源区的时代和成分提供信息；对化学沉积岩,REE型式可反映海水的REE化学、沉积相的性质和沉积作用所处的位置。在变质岩方面，REE地球化学可用于追溯原岩，以了解变质前的成岩环境、物质组成及成因等特征。根据泰勒提出的地壳演化的两阶段模式，即在太古代沉积物中不具铕异常，而在后太古代开始出现负铕异常。通过对沉积岩或变质岩中REE型式的研究可以确定太古代的顶界线。在原岩恢复方面，用各种岩石化学图解恢复原岩常有一定的误判率，而依据稀土特征恢复原岩则比较可靠。

三、研究岩浆演化

众所周知，岩石中微量元素特征的变化是受主元素亦即岩石化学条件所制约的，在微量元素中以REE的反映最为灵敏，故

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

可利用REE的组成特征来研究岩浆作用的分异与演化。大的方面 可以研究从基性、超基性岩类向酸性或碱性岩类的演化；或在一定的区域内，如南岭地区从加里东期至燕山期花岗岩浆的演化；小的方面：可研究某岩体从早到晚岩浆分异演化的趋势。主要通过各种REE参数（如ΣREE、ΣCe/ΣY、δEu等）与球粒陨石标准化REE分布型式来进行对比研究（详见本书第二、三、七章各节）。事实表明这种研究是很有成效的。

四、研究成岩成矿的物理化学条件

REE的组成特征不仅可用于探讨岩石的成因，而且还可用来判断成岩成矿的某些物理化学条件，诸如氧逸度、平衡温度与岩浆源深度等[25]。

（一）Eu与氧逸度的关系

Eu是一个很特征的变价稀土元素。其在碱性与氧化条件下是Eu^{3+}，但在酸性及还原条件下可变为Eu^{2+}。实验表明，不同价态的Eu在斜长石和岩浆液体之间的分配是温度和氧逸度的函数。其简化的关系式为：$\log fO_2 = -4\log Eu^{2+}/Eu^{3+} + A$，式中$A$为常数。根据实验资料可得出计算液相和斜长石相中氧逸度的回归直线方程：

液相：$\log fO_2 = -4.55(\pm 0.17)\log Eu^{2+}/Eu^{3+} - 10.89(\pm 0.19)$

斜长石：$\log fO_2 = -4.60(\pm 0.18)\log Eu^{2+}/Eu^{3+} - 3.86(\pm 0.27)$

M.J.德雷克（1975）根据上式计算地球玄武岩的氧逸度为17^{-7}左右，与实验值($10^{-6.4}$～$10^{-8.5}$)接近。安山岩为10^{-8}左右，英安岩和流纹英安岩为$<10^{-9}$，月球铁玄武岩为$10^{-12.7}$。

H。帕奇特等详细研究了火成岩和变质岩中磷灰石的REE组成特征，指出当磷灰石具有明显的负铺异常时，表明其成岩时的氧逸度低。因Eu在还原条件下呈Eu^{2+}，后者的离子半径大，不易进入磷灰石晶格。而当氧逸度高时，Eu主要呈Eu^{3+}，其离子

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

半径与Ca^{2+}的相近，因而易于进入磷灰石晶格，故磷灰石不具铕异常或具正铕异常。

鉴于岩石或矿物中Eu^{2+}与Eu^{3+}的含量很难测定，故可通过联合分配系数来计算Eu^{2+}/Eu^{3+}比值。现将其计算方法简介如下：

由于在六次配位的情况下，Eu^{2+}与Sr^{2+}的离子半径（分别为1.17与1.18Å）相近，而Eu^{3+}的离子半径(0.947Å)则介于Sm^{3+}（0.958Å)与Gd^{3+}(0.938Å）之间，因离子半径相近的元素常具有相似的分配系数，故可用Sr^{2+}的分配系数及Sm^{3+}与Gd^{3+}的分配系数的平均值分别代表Eu^{2+}和Eu^{3+}的分配系数。如果我们知道Sr^{2+}、Sm^{3+}、Gd^{3+}在各造岩矿物及岩石中的分配系数，与各造岩矿物在岩石中的含量，便可分别求出Sr^{2+}、Sm^{3+}、Gd^{3+}在岩石中的联合分配系数，从而可得到Eu^{2+}/Eu^{3+}的比值

联合分配系数公式为：

$$D^* = X_1D_1 + X_2D_2 + \cdots\cdots X_nD_n \qquad (4-5)$$

式中X_1，X_2，……X_n——同一阶段晶出的n种矿物各自所占晶出总量的百分数；

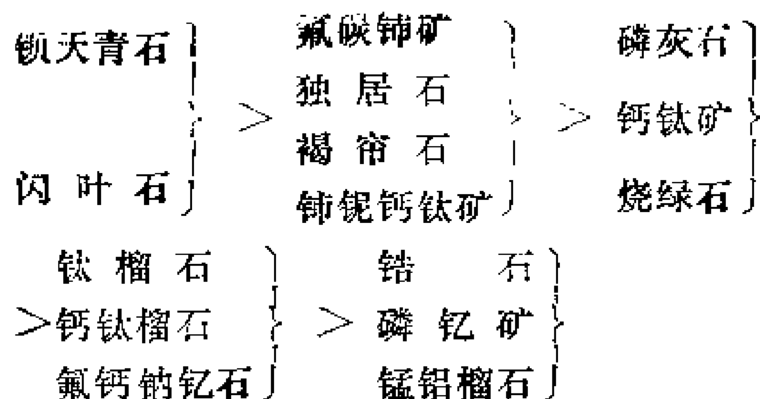
D_1，D_2，……D_n——某种稀土元素在n种矿物中的固相/液相分配系数。

由于在一般技术条件下，岩石或矿物中Eu^{2+}与Eu^{3+}的含量尚不能直接测定，故上述计算方法比较简便易行。实践证明，这种方法是很有效的。通过计算所求得的氧逸度和用其它方法求得的氧逸度数值十分相近，为研究成岩时的氧化还原条件提供了可靠的信息。

（二）稀土矿物与岩石平衡的相对温度

A.П.霍明科夫(1970)曾研究了各种地质产状的共存矿物中的REE分布特征，得出了如下的亲铈组稀土性系列：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn



它可作为岩石平衡相对温度的指示剂。如果矿物α比β更富ΣCe，则在一个交换反应中：



随着温度降低，上述任何一种类型的反应都应向左移动。反应的平衡常数或分配系数为：$K_D^{\alpha-\beta}=\frac{(\Sigma Ce/\Sigma Y)^{\alpha}}{(\Sigma Ce/\Sigma Y)^{\beta}}$，在上述系列中，处于两端矿物的$K_D$对温度改变钇反映最灵敏，而相邻矿物的反映最小。在封闭体系中，温度降低会引起ΣCe从含ΣCe较少的矿物向含ΣCe较多铈矿物发生再分配。应用上述规律对一些实际矿物作了计算：

（1）磷灰石——榍石：较低温的K_D比较高温的要高。从花岗岩到花岗伟晶岩和霞石正长岩，K_D值增高，分别为（1.2～1.4）、（2.3～2.5）与（1.6～2.5）。对于同一种岩石，从早期相到晚期相，或由岩体中心到边部，K_D值均有规律地增大。

（2）铈铌钙钛矿——异性石：在罗沃泽尔岩体的上部→中部→下部，K_D值不断增高（3.29～6.16）。

（3）氟碳铈矿——萤石：在碳酸盐-赤铁矿矿脉中，从菱铁矿组合到更晚期的赤铁矿，K_D值增大（3.97～4.84，最高可达13.0）

（4）烧绿石——氟钙钠钇石：在变花岗岩中，从内接触带到外接触带的交代产物的K_D值从12.9增至24.7。

（5）独居石——磷钇矿：在交换反应$MoH_{Ce}+Xe_Y=Xe_{Ce}+MoH_Y$的平衡位置可按$\Sigma'+\Sigma''$来估计，$\Sigma'$为独居石中La＋Ce

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

的浓度，Σ''为磷钇矿中Dy+Ho+……+Lu的浓度，此参数随温度降低而增高。在伟晶岩中，从早期组合向晚期组合过渡时，$\Sigma'+\Sigma''$值从124.7增至138.5和从131.1增至139.7。在热液脉中的磷钇矿、独居石组合的K_D值很高（161.9）。

由此可见，共存矿物中铈组分布特点可作为岩石平衡温度的指示剂。

五、研究成岩成矿的物质来源

根据加斯特与肖等人的岩石成因模型所进行的REE定量模式计算，可为很多岩石及矿床的成岩成矿物质来源提供证据。

对深源包体、超基性岩及基性岩类，应用REE及其他微量元素讨论其物质来源及分异形成过程最有成效。加斯特据此所确立的拉斑玄武岩及碱性玄武岩系地幔物质在不同条件下，不同程度部分熔融产物的结论已普遍被人们接受。

在花岗岩方面，随其成岩物质来源的不同而显现不同的REE分布型式。如幔源型或同熔型花岗岩常呈左高右低的平滑曲线，无负铕异常；而来自壳源的花岗岩常具有明显的负铕异常，且曲线的倾斜方向变化较大；属于花岗岩化成因的，其REE型式多呈较平滑的曲线，随着重熔与分异作用的加深，负铕异常逐渐增强。

在Nd同位素的应用中，还常用到德帕奥罗和瓦申布格引入的参数ϵNd来表示。该参数的含义是样品中$^{143}Nd/^{144}Nd$对球粒陨石均一源$^{143}Nd/^{144}Nd$的偏离程度。计算公式如下：

$$\epsilon Nd(T)=\left[\frac{(^{143}Nd/^{144}Nd)_T}{(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}}-1\right]\times10^4 \qquad (4\text{-}6)$$

$$\epsilon Nd(0)=\left[\frac{(^{143}Nd/^{144}Nd)_T}{0.512643}-1\right]\times10^4 \qquad (4\text{-}7)$$

式中　$(^{143}Nd/^{144}Nd)_T$——样品生成时的比值；

$(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}$——球粒陨石均一源的比值；

现时 $(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}=0.512643$；

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$\in Nd(T)$ 和 $\in Nd(0)$ ——分别代表在T时与0时（现在）样品中Nd同位素比值偏离球粒陨石均一源的程度。

$\in Nd$值愈大，样品中$^{143}Nd/^{144}Nd$偏离球粒陨石均一源的$^{143}Nd/^{144}Nd$越大，如果样品中$^{143}Nd/^{144}Nd$与球粒陨石均一源的值相同，则$\in Nd=0$。对于原始地幔，$\in Nd=0$，大陆壳$\in Nd<0$，亏损上地幔$\in Nd>0$。因此，若岩石的同位素初始比值$\in Nd\geqslant 0$，表明其来自地幔，如太古代的岩石$\in Nd$大都在0值附近（$\in Nd<+3.3$），若岩石的初始比值$\in Nd<0$，则该岩石无疑来自于地壳。绝对值愈大表示形成时间愈早，反之表示形成时间愈晚[74]。

六、研究地球、月球的形成和演化

许多研究者指出，地球的原始成分与球粒陨石相当。地壳和地幔是具球粒陨石成分的原始物质熔融后以固相——液相方式而形成的。地幔相当于固相，而地壳则相当于液相。这种模型可由REE在地壳岩石中的分布型式来说明，在某些未分异的原始物质中，REE具球粒陨石型分布就是证明。

增田等以上述模型为基础，通过REE在固相—液相间的分配，对地壳与地幔的形成机理作了理论上的探讨。J.G.希林等在研究了地壳各种岩石及陨石的REE组成后，也根据地球演化早期阶段发生过完全熔融的假设，分析了REE的分馏过程，在数学分析的基础上，绘出了地球不同深度REE相对含量曲线。这些曲线与地壳不同类型岩石的REE含量曲线十分相似。

在对地球各层次物质组成的探讨中，稀土及其他微量元素成为重要的证据。如长期以来被认为是均匀的地幔，已由不同部位产生的玄武岩所含微量元素的不同而被否定了。大洋中脊和大洋岛屿的玄武岩在REE、Sr、Pb等同位素组成上有显著差异。从REE角度可将地幔划分为亏损型与富集型两种。

再如REE对大陆地壳的演化提供了重要的信息。泰勒等在

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

研究地球各类物质中REE分布的基础上，确定了能代表地球各层次的“岩石样品”，而得以求出化学元素的丰度值。他们根据沉积剖面中REE的分布特征提出地壳演化的两阶段模式是比较可信的。江博明曾根据REE资料对早期地壳演化提出了壳源的再循环模式。弗莱依还根据不同时代沉积铁矿床中REE型式的差异性而作出了在19亿年左右时，游离氧进入大气圈的论断。

关于月球的演化，1969到1978年的十次登月取样飞行，为深入了解月球的组成及演化提供了重要资料．许多学者根据月岩类型的特征及其同位素年龄，提出了月球演化的各种模型。胁田宏和R.A.施米特等根据对月岩REE组成的详细研究，提出了月球演化的定量模型（详见第二章第四节）。

七、研究灾变事件

微量元素与同位素组成是研究灾变事件的重要手段之一。实践证明，氧与碳同位素成分、微量元素中的铱含量变化均可为灾变事件提供有力的证据。目前稀土元素在此研究领域中应用还比较少，但根据球外物质（如陨石等）与地壳岩石中REE组成特点的明显差异性（如REE丰度及球粒陨石标准化REE型式等明显有别），可以预料REE在研究灾变事件中亦将起到重要的作用。吴思本等在对陨石坑的研究中已开始注意应用REE，他发现随着陨击作用的增强，岩石中的ΣREE渐降（其中LREE降低的速率较HREE大），而负铕异常逐渐增强。

由上述资料可以看出，REE作为一种地球化学指示剂在地质领域内的许多方面得到了愈益广泛的应用。当然，也必须指出，作为一种地球化学研究方法（和其他方法，如同位素等方法一样），它所得出的结论不是唯一的，应综合运用多种方法去研究、解决问题。特别要强调应以基础地质为主，加强综合研究。根据作者对江西701、西华山与湖南望湘、香花岭等岩体的研究，稀土地球化学数据与基础地质及其它微观研究所得出的结论基本一致。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第五章　稀土元素的分析测试方法

目前国外用于稀土元素及其同位素丰度研究的测试技术主要是中子活化法，其次为同位素稀释质谱法与火花源质谱法等。国内则主要采用等离子体光谱法与中子活化法。而其它方法如原子吸收光谱法、催化极谱法、火花源质谱法、同位素稀释质谱法等应用较少。上述方法可用来测定稀土含量不同的各种样品，尤其适用于含稀土很低的样品，如各类岩石样品，而对稀土含量较高的样品，如稀土单矿物样品则可采用 x 荧光光谱法进行分析。

上述分析方法各有利弊，如同位素稀释质谱法与中子活化法的灵敏度与精度虽高，但测试费用较贵或测试周期较长；而等离子体光谱法的灵敏度与精度虽不及中子活化法，但近年来测试技术有很大改进。其灵敏度与精度有了提高，测试费用较低，测试周期较短，且可同时作多元素测定，因而被广泛采用。

下面将分别介绍各种测试方法的灵敏度（检测限、测定下限）与精度，以供研究测试数据的参考。为了便于理解，首先要弄清楚灵敏度与精度的概念。所谓灵敏度是指某种分析方法对待测元素检测能力的大小，或所能检测元素含量的级别范围（如同位素稀释质谱法的灵敏度可达 10^{-3}～10^{-6}ppm）。灵敏度是一个笼统的概念，又分为检测限与测定下限。检测限表示某种分析仪器最大的检测能力，但给出的结果不一定可靠，测定下限则表示实际的检测能力。因此，测定下限对我们判断分析结果的可靠性是最重要的。所谓精度是指某种分析仪器对样品分析结果重现性好坏的程度，目前普遍用标准偏差（S）来表示，其计算公式如下：

$$S=\sqrt{\frac{\Sigma(x-\bar{x})^2}{n-1}} \tag{5-1}$$

式中　x——各次测定值，即 x_1，x_2……x_n；

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

n——测定次数；

$\bar{x}$—— n次测定的算术平均值。

将标准偏差(S)除以含量的算术平均值后，并用百分数表示即为变动系数（R.S.D%），是目前表示精度的最终形式。

除了灵敏度与精度外，还有准确度。它是指分析结果与真值（如标准样品）相差的程度。一般说来，灵敏度与精度皆高的方法给出的分析结果也具有高的准确度。

一、等离子体光谱法(ICP)

此法的全称是“电感耦合等离子体原子发射光谱分析(ICP-AES)”，它是一种以电感耦合等离子体为激发光源的发光分析方法。由于这种光源的温度高（4000～10000°C)激发能量大，所以分析的灵敏度很高，可以分析16个REE；其检测限很低(有的可达ppb级），精度较高，此外，在简便性及抗干扰等方面均有很大优势，故目前大家都承认此法是对溶液试样同时进行多元素分析的最佳方法。

这种方法在国内较普及，许多省的地质实验室都可以做。如某研究所用Jarrell-Ash 1160型光量计与ДФС-13-2型摄谱仪进行此种分析，其灵敏度与精度的情况见表69。关于灵敏度分别列出了检出限与测定下限的数值，可作为鉴别样品分析结果可靠性的依据，尤其对稀土含量很低的样品，不能仅根据检出限，而应根据测定下限来衡量给出的分析结果是否能用。如果人们不了解分析方法的灵敏度，对分析结果不加判断地使用（如将低于灵敏度的分析结果拿来计算与作图），就会导致错误的结论。如有人用某实验室ICP分析结果计算作图，因样品中稀土含量甚低（ΣREE≈5ppm），单个稀土含量多在测定下限以下，在球粒陨石标准化图解上出现了Tb、Ho等所谓“异常”，并认定这是某种岩石的“特征REE型式”。

现将国内几家ICP-AES实验室测定REE的情况列于表70。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

在准确计算δEu与δCe值时要求测定精度优于±2%，ICP法一般能够达到，其Eu与Ce的精度分别为1.38与1.5（见表69）。

表69　某研究所ICP—AES分析状况

稀土元素	Jarrell-Ash 1160 型仪器			ДФС-13-2型仪器		
	检出限	测定下限	精度	检出限	测定下限	精度
La	0.002	0.2	4.9	0.0005	0.01	5
Ce	0.027	1.0	1.5	0.005	0.03	4.8
Pr	0.014	0.5	2.17	0.005	0.3	4.3
Nd	0.01	0.75	1.04	0.001	0.1	4.5
Sm	0.01	0.4	1.38	0.001	0.03	4.2
Eu	0.0017	0.06	1.38	0.0002	0.003	4.4
Gd	0.007	0.36	1.3	0.0005	0.03	2.5
Tb	0.003	0.3	5.5	0.0005～0.001	0.03	3.8
Dy	0.0013	0.1	1.2	0.0003	0.003	6.9
Ho	0.0012	0.1	1.56	0.0003	0.01	3.4
Er	0.009	0.1	2.9	0.0003	0.01	3.4
Tm	0.0019	0.1	5.3	0.0003	0.01	2.9
Yb	0.0004	0.03	1.5	0.00005	0.001	5
Lu	0.024	0.06		0.005～0.01	0.1	8.4
Y	0.0006	0.1	1.4	0.00005	0.01	5

注：检出限与测定下限单位为ppm。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

等离子体光谱分析的送样要求是，一般样品有几克就行，因为每照一次需样1克，若为超基性岩等含稀土特低的样品则要多送一些，因为每照一次需样数克。若为含稀土很高的样品（如

表70　国内若干单位ICP-AES分析状况

样品类型	取样量	测定元素	精度RSD%	检测单位
岩　石	1g	15个REE	1.05～5.3	地矿部岩矿测试技术研究所
岩　矿	0.1～0.5g	同　上	＜4	湖北省地质实验室
岩　石	0.2～1g	同　上	La～Nd＜4，其余＜10	中科院地质所
地质样品	1g	同　上	La 0.97，Pr 6.57（REE＞10～30ppm）	辽宁省地质实验中心
矿　石	0.1～0.5g	15个REE与Sc	±5（范围0.01～100ppm）	广东省地矿局中心实验室
独居石	5～10mg	15个REE	＜5.2	同　上
土　壤	1g	15个REE与Sc	Tb、Tm、Lu为11，其余＜10	中国科技大学应用化学系
岩　石	50mg（固体粉末法）	15个REE	3.6～12.6	华东地勘局270研究所

注：此表据雷剑泉等，1985[28]。

稀土单矿物），则有几十毫克就够了，在送样时应加以说明，以便在分析前进行稀释处理。分析样品必需混合均匀，一律磨碎至200目以下。

据法舍尔报导，国外等离子体光谱分析的检出限为：

La 0.003，Ce 0.007，Pr 0.06，Nd 0.05，Sm 0.02，Eu 0.001，Gd 0.007，Tb 0.2，Dy 0.004，Ho 0.01，Er 0.009，Tm 0.07，Yb 0.0002，Lu 0.008，Y 0.0009（单位为ppm）。

其分析精度为±5～10%。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

二、中子活化法(NAA)

此法是以原子核反应为依据的分析方法。即在反应堆里，以热中子照射试样，使稳定的原子核经过(n,γ)反应转变成为放射性原子核，同时放射出γ射线，用能谱测定γ射线的强度。将试样与标样进行比较来进行定量分析。

（一）仪器中子活化分析

这种分析的灵敏度较高，准确度也比较好。对REE能分析La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Yb与Lu，还能同时分析Co、Zr、Sc、Cr、Rb、Ni、Th、U、Hf、Cs等微量元素。样品不被破坏，而且无需进行繁杂的放射化学分离。

分析的灵敏度与照射条件及检测器等有关。吉恩（1972）给出REE的中子活化灵敏度示于表71。条件是中子量为10^{13}中子/秒·厘米²，用NaI(T$_1$)检测器，γ谱仪测定。

仪器中子活化分析REE的精度一般为±2～6%，仅Nd、Tb、Yb为±7～11%。准确度可达5%。

此法的缺点是测试费用较高，分析周期较长，只能分析8～9种REE的含量。此法目前在国内仅少数单位能做。某实验室对花岗岩类样品的检出限为：

La 0.02，Ce 0.66，Nd 2.0，Sm 0.024，Eu 0.04，Tb 0.08，Yb 0.30，Lu 0.014（单位为ppm）

因受基体的影响，不同岩性的各种元素具有不同的检出限。

关于分析的精度，对大部分元素的精度为±5%，仅少数元素的精度为±15%或者更大。

中子活化分析的送样要求是，一般样品需送0.5克，对珍贵的样品送50毫克即可。样品均需混合均匀，一律磨碎至200目以下。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表71　　活化1小时的检出限（中子通量10^{13}中子／厘米^{2}秒）

元素	放射性核	半 衰 期	γ射线能量	检出限（微克）
La	^{140}La	40.22小时	1.596	0.0008
Ce	^{141}Ce	32.5天	0.145	0.03
	^{143}Ce	33小时	0.293	0.04
Pr	^{142}Pr	19.2小时	1.57	0.006
Nd	^{147}Nd	11.06天	0.533	0.04
Sm	^{153}Sm	46.8小时	0.103	0.00006
Eu	^{152m}Eu	9.3小时	0.963	0.00001
Gd	^{159}Gd	18小时	0.363	0.007
Tb	^{160}Tb	72.1天	0.966	0.1
Dy	^{165}Dy	139.2分	0.361	0.000004
	^{165m}Dy	1.26分	0.108	
Ho	^{166}Ho	26.9小时	0.081	0.00004
Er	^{171}Er	7.52小时	0.308	0.0005
Tm	^{170}Tm	134天	0.084	0.002
Yb	^{169}Yb	31.8天	0.198	
	^{175}Yb	101小时	0.396	0.0004
	^{177}Yb	1.9小时	0.151	0.0002
Lu	^{176m}Lu	3.95小时	0.088	0.000009
	^{177}Lu	6.74天	0.208	0.0001

注：此表据雷剑泉等，1985[2[illegible]]。

（二）放射化学中子活化分析

此种分析是在样品活化后经放射化学分离，然后用γ-能谱测量。当样品中含REE很低或有干扰元素存在时，用此种分析能测定15个REE，而且灵敏度与准确度都比仪器中子活化法好。

中子活化分析的实际应用情况见表72。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表72　　　　　　　　中子活化分析的实际应用

样　品	分　析　元　素	精　度	文　　献
黄　土	La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Lu	10～15%	王玉琦、文启忠（1984）
陨　石	13个REE（放化分离）	优于10%	周志明等（1984）
矿　石	7个REE	优于10%	杨受业等（1984）
岩　石	La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Ho、Yb、Lu	优于10%	哈夫布特（Hafbout，1984）
岩　石	La、Ce、Sm、Eu、Yb	优于10%	保罗（1984）
岩石及标样	La、Ce、Sm、Eu、Tb、Yb	优于5%	巴恩斯（1984）
岩　石	La、Ce、Sm、Eu、Tb、Ho、Yb、Lu	1～10%	马江德尔，（Majumder，1984）

注：此表据雷剑泉等，1985[28]

三、同位素稀释质谱法（IDMS）

此法是用与待测元素天然同位素组成有区别的稳定同位素（稀释剂）作指示剂，将其与样品混合，再用质谱仪测定的一种分析法。此法的优点是准确度与灵敏度很高，缺点是仪器价格昂贵，测试耗时较长，因而限制了它的推广应用。近年来，热表面电离源质谱在REE分析中应用最多，能测定La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb、Lu等10个元素，送样量为50～200毫克。其检测限可达10^{-6}ppm，但测定下限一般为10^{-3}～10^{-4}ppm，测量精度为0.1%。用此法对样品进行Sm-Nd同位素分析（测定年龄）时可以兼测REE含量。

四、火花源质谱法(SSMS)

此法具有直接对固体样品中性质相近的元素同时进行分析、干扰少、取样量少等优点，为地质样品中微量REE的分量测定

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

提供了方便。它可以测定15个REE，测定下限为0.nppm，若经化学富集后可达PPb级。精度一般为±15%，国外可达±3～7%。取样量一般为50～400毫克，单矿物有几毫克即可。此法尤适用于月岩与陨石等样品的测定。

五、X荧光光谱法(XRFS)

在60年代X荧光光谱分析是测定REE分量的唯一有效手段，目前它在很大程度上已被等离子体光谱法与中子活化法等取代。尽管如此，它在测定REE高含量的样品（如REE矿石或矿物）方面仍然具有很大的优势。因为ICP-AES法虽然也可用来测定REE高含量样品，但在分析前需进行大量稀释，这会造成较大的误差。而此法则无需稀释，可对样品直接进行测定，并且样品不受破坏，还可以进行重测，分析的精度很高。此法对各种REE分析的灵敏度相近，特别对Y的灵敏度较高，检测限一般为10～20ppm。测量精度随样品中REE含量高低而异，对REE含量为百分之几十的矿石或矿物，其精度为0.n%，对REE含量在检测限附近的样品，其精度为±50%。取样品量也有所不同，岩石样品为1～2g，送样量为5g左右，对REE单矿物样品为几十毫克，送样量为100mg。在利用这种方法的分析结果时，也有人因不了解其灵敏度范围，而将分析值为3ppm的Pr作REE分布型式图，并得出“Pr异常”的结论。由于上述分析值远低于该法的检测限，因此所作出的结论是难以令人置信的。

六、催化极谱法(CWP)

此法也可用于稀土分量的测定，但一般很少采用。因为一方面此法目前还处于摸索阶段，国内仅个别实验室可以分析；另一方面等离子体光谱法分析速度快、准确度较高，故大量样品都采用该法分析去了。由于催化极谱在分析前需将各个稀土元素分开，故分析速度较慢，做一个样品分析约需一周时间。但这种方法也有其优点，即灵敏度很高，可以完成等离子体光谱等方法所

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

难以分析的一些特殊样品，如测定水样中很微量的REE。此法的检测限为1个ppb，测定下限为5～50ppb。其中Sm、Gd、Tb、Dy的灵敏度较高，La、Ce、Pr、Nd、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y的灵敏度较低，Eu不能分析（可用原子荧光比色仪测定）。此法的精度很高。岩石样品的送样量为0.5～2克，水样为200毫升。

七、其它方法

除上述方法外，还有（1）湿化学分析法，主要用于测定ΣREE，其灵敏度为0.0*n*%，送样要求0.5g以上；（2）原子吸收光谱法(AAS)，可测定15个REE，测定下限：HREE可达ppb，但LREE较差（其中Ce为十几个ppm），精度优于±10%，送样要求0.5g以上；（3）电子探针法，可测定15个REE，测定下限为几百个ppm，精度为±5～20%（REE含量为0.0*n*%者精度为±20%，0.*n*%者精度为±10%，>1%者精度为±5%）。送样要求为矿物颗粒即可；（4）等离子质谱法，此法的灵敏度比ICP法约高10倍，还具有分析速度快等优点，在分析样品溶液准备就绪后，只需20分钟即可获得全部数据[88]，目前国内某些单位正在试测中。如前所述，有人对ΣREE≤5ppm的岩石样品进行ICP法分析后得出所谓“Tb异常”的结论，作者对该样品采用等离子质谱法验证的结果表明，上述“Tb异常”并不存在，因此，在利用ΣREE≤20ppm的样品的ICP分析结果时要谨慎。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第六章　稀土元素分析结果的计算与作图方法

一、球粒陨石标准化的计算与作图

关于各种稀土参数与图解的计算与作图方法可参看第七章各节，现将球粒陨石标准化的计算与作图方法简介如下：

首先将被研究样品（岩石或矿物）的各个稀土元素的分析值（如为氧化物应换算成金属含量，其换算系数参见本书附录2）分别除以球粒陨石中各个REE的平均值。目前多采用增田等的里德6个球粒陨石的平均值或赫尔曼的22个球粒陨石的平均值（见表73）。然后在单轴对数比例尺图纸上投点，一般以被研究样品的稀土含量/球粒陨石稀土平均含量的比值为纵坐标，以La→Lu(在正规作图时应留出Pm的位置)各个稀土元素为横坐标，将各个投点连成曲线就作成了稀土球粒陨石标准化分布型式图。苏联学者A.Б.罗诺夫还建议在研究地壳岩石样品的稀土丰度时，用地台粘土岩石的稀土平均值（见表73）进行标准化，即纵坐标是被研究样品的稀土含量/地台粘土稀土平均含量的比值，横坐标为稀土元素（La→Lu）进行投点作图。

球粒陨石标准化的优点是由于消除了奇偶效应，使图解上的曲线变得较平滑，而不像哥尔德施密特图解曲线那样曲折。对某些未测出或由于含量低检测不准的稀土元素（如Tb、Ho、Lu等）可用内插法或外推法求出该元素在图上的位置。如借助于Ce和Nd的位置内插求得Pr的位置，或借助于Yb的位置外推得出Lu的位置等。如果所作出的某岩石样品的球粒陨石标准化REE分布型式呈明显的锯齿状，则有可能是因为测试误差造成的。可用上述内插法或外推法进行核查、修正。胡云中等❶通过对500多

❶据胡云中等，1985，桂北地区地层及锡矿带地球化学。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表73 球粒陨石等地质体内稀土元素的平均含量（ppm）

地质体	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	资料来源
里德6个球粒陨石平均	0.378	0.976	(0.138)	0.716	0.230	0.0866	0.311	(0.0568)	0.390	(0.0883)	0.255	(0.0390)	0.249	0.0387		增田，1973
里德平均值÷1.2	0.315	0.813	(0.115)	0.597	0.192	0.0722	0.259	(0.0473)	0.325	(0.0723)	0.213	(0.0333)	0.208	0.0323		同上
22个球粒陨石平均	0.32	0.94	0.12	0.60	0.20	0.073	0.31	0.050	0.31	0.073	0.21	0.033	0.19	0.031	1.96	赫尔曼，1971
10个球粒陨石平均	0.329	0.865		0.630	0.203	0.077	0.276		0.343		0.225		0.220	0.034		中村，1974
12个球粒陨石组合样	0.34	0.91	0.121	0.64	0.195	0.073	0.26	0.047	0.30	0.078	0.20	0.032	0.22	0.034		H，瓦基塔等，1971
9个球粒陨石组合样	0.330	0.88	0.112	0.60	0.181	0.069	0.249	0.047		0.070	0.200	0.030	0.200	0.034		L.A. 哈斯金等，1968
20个球粒陨石平均	0.3	0.84	0.12	0.58	0.21	0.074	0.32	0.049	0.31	0.073	0.21	0.033	0.17	0.031	1.8	L.A. 哈斯金等，1966
CI球粒陨石平均	0.245	0.638	0.096	0.474	0.154	0.058	0.204	0.037	0.254	0.057	0.166	0.026	0.165	0.026		埃文森等，1978
(40个)北美页岩组合样	32	73	7.9	33	5.7	1.24	5.2	0.85	5.8	1.04	3.4	0.50	3.1	0.48		L.A. 哈斯金等，1968
同上	31.5	66.5	7.9	27.0	5.9	1.18	5.2	0.79	5.8	1.04	3.4	0.50	2.97	0.44		L.A. 哈斯金等，1984
俄罗斯地台粘土平均	34	67	8.6	30.5	6.9	1.4	5.6		4.5		3.3		2.6		30	A.D. 罗诺夫等，1967
推荐值	0.310	0.808	0.122	0.600	0.195	0.0735	0.259	0.0474	0.322	0.0718	0.210	0.0324	0.209	0.0332		W.V. 博因顿，1984

注：圆括号内为计算值。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

个岩石样品REE分析结果的计算曾导出下列回归方程：

$$\begin{cases} Tb = 0.157Gd + 0.001 \\ Tb = 0.177Dy - 0.005; \end{cases} \quad \begin{cases} Ho = 0.214Dy + 0.007 \\ Ho = 0.378Er - 0.006; \end{cases}$$

$$\begin{cases} Tm = 0.157Er - 0.001 \\ Tm = 0.158Yb + 0.003; \end{cases} \quad \begin{matrix} Lu = 0.156Yb + 0.001 \\ Pr = 0.272Nd - 0.040 \end{matrix}$$

$$Sm = 1.07Gd - 0.130。$$

在概略核查REE测试数据的可靠性时还可将上述各式简化为：

$$Tb \cong \frac{1}{12}(Gd + Dy); \quad Ho \cong \frac{1}{2}\left(\frac{1}{3}Er + \frac{1}{5.5}Dy\right);$$

$$Tm \cong \frac{1}{12}(Er + Yb); \quad Lu \cong \frac{1}{6}(Yb);$$

$$Pr \cong \frac{1}{4}(Nd)。$$

以上公式也可供我们对未检出或检测不准的REE进行核查或估算时的参考。

但也必需指出，用内插法估测未测定的REE含量并不都是可行的。一方面因为各种内插系数有局限性（可看成是一种经验系数）；另一方面，对某些样品（如对热带和亚热带地区土壤样品或因受水-岩相互作用而具有稀土元素四分组效应的花岗岩样品）则不能用内插法校正，因其中REE的分布并不服从球粒陨石标准化后的对数直线规律。

人们常以球粒陨石中的REE含量为标准来进行标准化是因为将球粒陨石比作地球的原始状态（REE未发生分馏），通过标准化可看出样品中REE的分馏程度。由表73可见，尽管有很多学者提出了不同的球粒陨石平均值，但总的看来这些数值还是很相近的，每位学者的平均值都可作为标准来进行标准化，也都能起到消除奇偶效应与反映REE分馏程度的作用。前几年人们多采用赫尔曼的平均值，但近来有更多的人采用增田的数据，因认为后者是用质谱同位素稀释法测定的，数据更加准确，而赫尔

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

曼的平均值是根据中子活化分析结果，其中Ce的含量明显偏高。本书中因考虑前后一致性而采用了赫尔曼的平均值，由于其Ce偏高，故在解释负铈异常时要谨慎。与其他学者的平均值相比，增田的数据普遍偏高（可能反映里德球粒陨石中的REE丰度偏高），若将增田的数据除以1.2后则与其它人的平均值相近。目前国外多采用这种平均值来进行球粒陨石标准化，据认为这样能更好地区分各类岩浆岩。由于沉积页岩或粘土的REE丰度可被看作是地壳的丰度值，因此在研究沉积岩样品时，最好采用有关地区的粘土或页岩的REE平均值进行标准化，这将能更好地反映样品的REE分馏特征。哈斯金测定的北美页岩40个组合样的REE平均值已广泛被人们引用，A.Б.罗诺夫等用其所测定的俄罗斯地台粘土的REE平均值，研究了俄罗斯地台沉积岩中REE的分布特点，探讨了时代、构造及气候等因素对REE分馏的影响。

二、稀土元素的分配系数及其影响因素

关于稀土元素的分配，从广义角度，是指各种REE在一套有成因联系的地质体的各部分中的分布，这种分布是有规律的。比如部分熔融作用所形成的熔体、残留体与源岩之间，稀土元素（包括ΣREE与REE配分）即呈有规律的分布。狭义地说，稀土的分配是指REE在平衡体系中的液相与固相间的分布。通过分配系数的计算可以解决岩石的成因及其形成的物理化学条件等一系列问题。显然，稀土元素的丰度和分配是紧密相关的。比如碱性玄武岩中稀土元素的丰度就与各种稀土元素在拉斑玄武岩和碱性玄武岩间的分配有关，而分异花岗岩中的Eu异常亦与早期分异物中的Eu含量有关。这就涉及稀土元素在两相间的分配，以及各种相结晶的先后顺序。稀土元素的分配和其它痕量元素的分配一样，目前常用分配系数进行定量研究。所谓分配系数K，是指在平衡体系中，痕量元素在两相间的浓度比或活度比（在理想溶液和稀溶液中，活度为1，活度即等于浓度）。可写成下式：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$Kd_i^{S/L}=C_i^S/C_i^L \quad (6\text{-}1)$$

式中 C_i^S——某REE在固相（即矿物）中的浓度；

C_i^L——某REE在液相（即熔体）中的浓度；

$Kd_i^{S/L}$——某REE在固相和液相间的分配系数。

在岩浆结晶的过程中，若REE在先结晶的矿物与未结晶的熔体间达到平衡，则按照上述分配系数定律，在晶体与熔体中稀土元素的浓度比值（即分配系数）保持不变，而与组分的浓度大小无关。

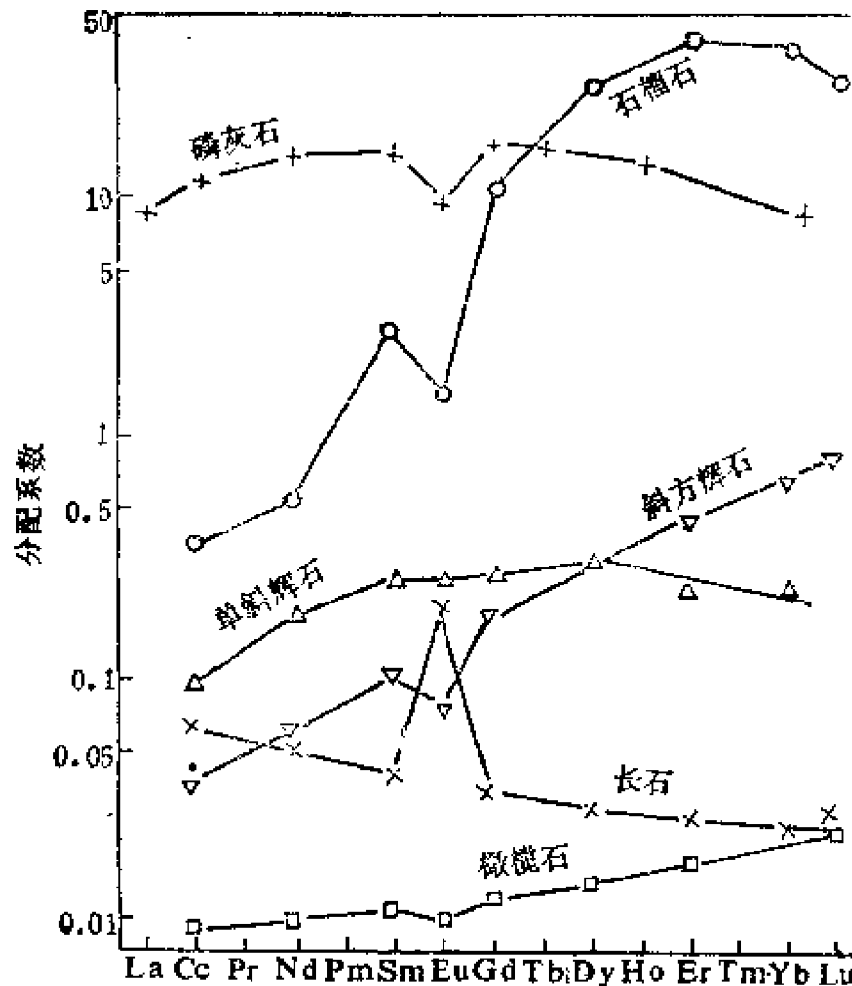


图53 某些造岩矿物的REE分配系数（转引自袁忠信，1981）

稀土元素的分配系数可以在实验室内进行测定，亦可从自然界岩石与矿物中直接测定。许涅茨勒和菲尔波茨采用斑晶—基质法求得分配系数。即分别测定火山岩各种斑晶矿物和基质中的稀土含量来求它们的分配系数。所获结果与实验室中工作结果大致

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

接近。斑晶—基质法与实验室合成矿物实验相结合，互相印证，已广泛用于痕量元素地球化学研究中。在这方面，前人对基性、超基性岩类研究较多，而对花岗岩类工作较少。基性、超基性岩中造岩矿物的稀土分配系数就是用斑晶-基质法求得的(图53)。

由图看出，各种稀土元素在不同矿物中的分配是不同的，这与各种矿物的成分和结构有关，由此而决定各种稀土元素具有不同的分馏特征。比如斜长石Eu的分配系数大，即Eu在斑晶中相对富集，而在基质中相对贫化，这一现象必将导致以后结晶的矿物或岩石中Eu的贫化，这是分异晚期花岗岩为何常具Eu亏损的主要原因。

为便于进行各种计算，将某些火山岩中造岩矿物和副矿物的稀土平均K值列于表74～30。

表74　玄武岩和安山岩中造岩矿物稀土的平均K值

元素	橄榄石	斜方辉石	单斜辉石	角闪石	斜长石	金云母	石榴石
La			0.03	0.27	0.14		0.05
Ce	0.009	0.02	0.34	0.34	0.14	0.03	0.05
Nd	0.009	0.05	0.6	0.19	0.08	0.03	
Sm	0.009	0.05	0.9	0.91	0.08	0.03	0.6
Eu	0.008	0.05	0.9	1.0	0.32	0.03	0.9
Gd	0.012		0.9	1.1	0.10		3.7
Tb		0.05	1.0	1.4			5.6
Dy	0.012	0.20	1.1	0.64	0.09	0.03	
Ho							19
Er	0.013	0.31	1.0	0.48	0.08		
Tm			1.1			0.03	
Yb		0.34	1.0	0.97	0.07		30
Lu		0.11	0.8	0.89	0.08	0.04	35

注：此表据P.亨德森（1984）。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表75　英安岩和流纹岩中造岩矿物及副矿物稀土的平均K值

元素	斜方辉石	单斜辉石	角闪石	斜长石	钾长石	石榴石	磁铁矿	褐帘石	磷灰石	榍石	锆石
La	0.65	0.6	0.9	0.32		0.39	0.5	820			
Ce	0.5	0.9	1.2	0.24	0.04	0.62	0.6	635	31	53.3	4.2
Nd	0.6	2.1	3.2	0.19	0.03	0.63	0.9	460	50	88.3	3.6
Sm	0.7	2.7	5.4	0.13	0.02	2.2	0.9	205	54	102	4.3
Eu	0.5	1.9	3.6	2.0	1.13	0.7	0.6	80	27	101	3.4
Gd	1.1	3.1		0.16		7.7	0.8	130	22	102	
Tb	1.2	3.0	3.0	0.15		12	0.8	71			
Dy	0.7	3.3	9	0.13	0.006	29			42	80.6	48
Ho						28					
Er	0.61		8	0.05	0.006	43			31	58.7	140
Tm	1.4		5	0.1			0.8				
Yb	1.0	2.1	6.2	0.08	0.012	43	0.4	8.9	21	37.4	280
Lu	1.1	2.3	4.5	0.06		38	0.4	7.7	17	16.9	345

注：此表据P.亨德森（1984）。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表76 岛弧火山岩中造岩矿物与副矿物的稀土平均K值

元素	安山—玄武岩			拉斑玄武质安山岩	安山岩				英安岩	
	斜长石	单斜辉石		斜长石	斜长石	斜方辉石	单斜辉石	普通角闪石	斜长石	紫苏辉石
		普通辉石（边部）	透辉石（核心）							
La									0.36	
Ce	0.278	0.208	0.043	0.079	0.132	0.03	0.508	0.094	0.244	0.138
Nd	0.199	0.427	0.065	0.023	0.095	0.047	0.645	0.189	0.184	0.2
Sm	0.166	0.681	0.090	0.026	0.074	0.082	0.954	0.336	0.135	0.246
Eu	0.438	0.635	0.091	0.055	0.46	0.069	0.681	0.358	1.87	0.161
Gd	0.214	0.875	0.095	0.017	0.050	0.182	1.86	0.509	0.145	
Tb									0.15	
Dy	0.199	0.98	0.105	0.010	0.042	0.2	1.46	0.636	0.15	0.40
Er	0.242	0.932	0.107		0.034	0.314	1.33	0.484	0.122	0.61
Yb	0.299	0.896	0.092		0.028	0.44	1.3	0.462	0.092	0.83
Lu	0.241	0.693	0.071		0.030	0.43		0.436	0.086	0.98

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续表76

元素	英安岩						碱性玄武岩		
	普通角闪石	普通辉石	磷灰石	锆石	黑云母	石榴石	斜长石	普通辉石	透辉石
La								0.084	
Ce	1.12	0.36	31	4.2	0.037	0.348	0.113	0.166	0.0026
Nd	3.45	0.94	50	3.65	0.044	0.525	0.069	0.382	
Sm	6.23	1.82	54.5	4.27	0.058	2.66	0.035	0.736	0.014
Eu	4.2	1.11	27	5.42	0.145	1.50	0.392	0.753	0.023
Gd					0.082	10.5	0.026	0.82	
Tb								0.97	0.046
Dy	10.2	2.63	44.3	56	0.097	28.6	0.019		
Er	9.6	2.25	32.4	137	0.162	42.8	0.010		
Yb	6.75	2.01	21	179	0.179	39.9	0.006	1.01	0.107
Lu	4.8	1.81	17.6	340		29.6		0.95	0.111

注：此表据王凯怡[19]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表77　　大洋拉斑玄武岩等岩石中造岩矿物的稀土平均K值

元　素	大洋拉斑玄武岩（富铝）		碱性玄武岩	玄武岩（格陵兰）	斜长一辉长大洋岩			响岩（美国）		流纹英安岩（意大利）		
	斜长石 An80	斜长石 An80-85	斜长石 An46	斜长石 An65	斜长石	普通辉石	橄榄石	透辉石	金云母	钾长石	单斜辉石	金云母
La	0.0585											
Ce	0.056	0.047	0.0615	0.023	0.08	0.14	0.009	0.096	0.034	0.044	0.946	0.234
Nd	0.052	0.0375	0.0445	0.023	0.11	0.27	0.0085	0.182	0.032	0.025	1.28	0.339
Sm	0.0375	0.031	0.030	0.024	0.10	0.38	0.0085	0.261	0.031	0.018	1.81	0.392
Eu	0.23	0.167	0.231	0.232	0.35	0.40	0.008	0.160	0.030	1.13	2.01	0.501
Gd		0.0285	0.0235	0.017	0.09	0.48		0.279	0.030	0.011	1.41	0.353
Dy		0.025	0.016	0.018	0.09	0.49	0.112	0.313	0.030	0.006	1.22	0.200
Er	0.0215	0.0225	0.013	0.020		0.46	0.13	0.234	0.034	0.006	1.07	0.171
Yb	0.035	0.022	0.009	0.030		0.42		0.227	0.042	0.012	1.14	0.165
Lu		0.0215	0.007	0.037							1.28	0.208

注：此表据王凯怡[29]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表78　　玄武岩和安山岩的稀土平均K值

元素	橄榄石	斜方辉石	透辉石	普通辉石	角闪石	金云母	斜长石	石榴石
Ce	0.0069	0.024	0.070	0.15	0.20	0.034	0.12	0.028
Nd	0.0066	0.033	0.12	0.31	0.33	0.032	0.081	0.068
Sm	0.0066	0.054	0.18	0.50	0.52	0.031	0.067	0.29
Eu	0.0068	0.054	0.18	0.51	0.59	0.030	0.34	0.49
Gd	0.0077	0.091	0.19	0.61	0.63	0.030	0.063	0.97
Dy	0.0096	0.15	0.21	0.68	0.64	0.030	0.055	3.17
Er	0.011	0.23	0.17	0.65	0.55	0.034	0.063	6.56
Yb	0.014	0.34	0.16	0.62	0.49	0.042	0.067	11.5
Lu	0.016	0.42	0.13	0.56	0.43	0.046	0.060	11.9
K	0.0068	0.014	0.011	0.038	0.96	2.65	0.17	0.015
Rb	0.0098	0.022	0.015	0.031	0.29	3.06	0.071	0.042
Sr	0.014	0.017	0.12	0.12	0.46	0.081	1.83	0.012
Ba	0.0099	0.013	0.013	0.026	0.42	1.09	0.23	0.023

注：此表据J.G.阿斯（J.G.Arth）等，1975[70]。

表79　　英安岩的稀土平均K值

元　素	石榴石	黑云母	斜长石	元　素	石榴石	黑云母	斜长石
Ce	0.35	0.037	0.24	Yb	39.9	0.179	0.077
Nd	0.53	0.044	0.17	Lu	29.6	0.185	0.062
Sm	2.66	0.058	0.13	K	0.020		0.263
Eu	1.50	0.145	2.11	Rb	0.0085	3.26	0.048
Gd	10.5	0.082	0.090	Sr	0.015	0.12	2.84
Dy	28.6	0.097	0.086	Ba	0.017	5.36	0.36
Er	42.8	0.162	0.084				

注：此表据J.G.阿斯等，1975[70]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表80　　流纹岩中矿物的稀土平均K值

元素	紫苏辉石	单斜辉石	角闪石	钾长石	黑云母	磷灰石	锆石	斜长石
Ce	0.15	0.59	1.52	0.044	0.32	34.7	2.64	0.27
Nd	0.22	1.11	4.26	0.025	0.29	57.1	2.20	0.21
Sm	0.27	1.67	7.77	0.018	0.26	62.8	3.14	0.13
Eu	0.17	1.56	5.14	1.13	0.24	30.4	3.14	2.15
Gd	0.34	1.85	10.0	0.011	0.28	56.3	12.0	0.097
Dy	0.46	1.93	13.0	0.006	0.29	50.7	45.7	0.064
Er	0.65	1.66	12.0	0.006	0.35	37.2	135	0.055
Yb	0.86	1.68	8.38	0.012	0.44	23.9	270	0.049
Lu	0.90	1.54	5.5	0.006	0.33	20.2	323	0.046
K	0.0023	0.037	0.081					0.10
Rb	0.0027	0.032	0.014	0.366	2.24			0.041
Sr	0.085	0.516	0.022	3.87				4.4
Ba	0.0029	0.131	0.044	6.12	9.7			0.308

注：此表据J.G.阿斯等，1975[78]。

在岩石熔融和结晶的过程中，稀土K值的大小取决于多种因素。首先是其本身以及被置换元素的离子半径数值。例如在含锶、钡的矿物中，La有明显的富集（即La的K值较大），在含锶的硅酸盐矿物中，$K_{La}>K_{Ce}>\cdots\cdots K_{Gd}>\cdots\cdots K_{Yb}$，富集轻稀土；但在含钪的矿物中则富集重稀土；在顽火辉石中的$K_{Yb}>$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$K_{Gd} > \cdots\cdots K_{Lu}$，也富集重稀土成分；$Ca^{2+}$与稀土离子半径的平均值相近，因此可在稀土具弱分馏的情况下，含钙矿物易于包含全部稀土元素。

其次是结构因素对稀土K值的影响，这可从配位数的影响来说明。在第二章第二节中已说明矿物中阳离子的不同配位数决定不同稀土配分类型的互相制约的关系。当所置换的阳离子在结构中具有高的配位数时，以富集轻稀土为特征。反之，当配位数低时，有利于重稀土聚集。配位数的作用还明显表现在稀土元素与造岩矿物中的钙进行置换的不同结果，如单斜辉石与斜长石虽同是含钙矿物，但因前者的配位数为 8 和 6，而后者的配位数为 7 和 9，因此这两种矿物中的稀土成分与分配系数均不相同。

在不同类型的熔体中，同种造岩矿物稀土K值的变化还体现了熔体中成分、碱度和挥发份对K值的影响。此外K值也是岩石温度和压力的函数。可从K值的大小推算出成岩时的温度和压力范围。

在熔体成分均一的条件下，温度对分配系数的影响最大。分配系数与温度之间的关系为：

$$K = -\frac{\Delta H}{RT} + B \qquad (6-2)$$

式中　ΔH——反应的焓的变化；

R——气体常数；

T——绝对温度；

B——常数。

由上式看出，对放热反应，（$\Delta H < 0$）K值随温度增高而降低，对吸热反应（$\Delta H > 0$），K值随温度增高而增大。

德雷克等（1975）系统研究了温度对斜长石(An35～85)/玄武岩和安山岩熔体REE分配的影响，得出公式：$\ln K_D = a + b/T$（表81）。

尼科利西等（1980）在压力为 1～3.5×10⁹Pa、温度为900～1520℃、ΣREE为500～2000ppm的条件下，研究了安山岩和玄

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表81　　$\ln K_D = a + b/T$的系数a、b值

系数 \ 元素	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Lu	Y
a	-6.40	-5.21	-4.22	-4.13	-3.65	-3.09	-1.54	-0.12	-5.40	1.16
b	7000	4600	2920	2340	1560	240	-2360	-4620	3200	-7700

注：此表据白正华，1985[30]。

武岩体系的K_D-T关系，获得回归方程为：

安山岩体系：$\log K_D^{Yb}$(石榴石/L) = 2620/T - 0.55，相关系数r = 0.98；

玄武岩体系：$\log K_D^{Yb}$(石榴石/L) = 1970/T - 0.39，相关系数r = 0.99。

据研究认为压力对K值的影响较小，作为一级近似，对压力的影响可以忽略不计。

由于Ce和Eu等为变价元素，故氧逸度(fo_2)主要对K_D^{Ce}和K_D^{Eu}有影响。德雷克等（1975）的实验研究表明，随fo_2增加，K_D^{Eu}值明显下降，其K_D分配曲线从大的正铕异常变为几乎无铕异常。钦奥桑等（1974）曾以洋中脊玄武岩为原始物质，研究了某些矿物（如斜长石）的K_D^{Eu}与T和fo_2的依从关系，结果为：

$\log K_D^{Eu}$(Pl/L，摩尔分配系数)

$= 3320/T - 0.15\log fo_2 - 4.22$；

$\log K_D^{Eu}$(Pl/L，重量百分数分配系数)

$= 2460/T - 0.15\log fo_2 - 3.87$。

由前述可知，分配系数随温度等因素的变化而不同，故在利用分配系数进行定量模式计算时，应选用那些条件相近的岩石的分配系数。

以上阐述了REE在各种矿物中的分配系数，在进行定量模式计算时，常要用到整个岩石的分配系数，即总体分配系数（D），其　式如下：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$D=\sum_{i}^{n} X_i Kd_i \qquad (6-3)$$

式中　x_i——i种矿物的百分含量；

Kd_i——i种矿物的分配系数；

D——总体分配系数。

如某种岩石由35%钾长石、25%斜长石、30%石英和10%黑云母组成，则可根据表80的有关分配系数值，求出该岩石中Nd的总体分配系数为：

$$D_{Nd}=0.35\times0.025+0.25\times0.21+0.1\times0.29=0.09025$$

由于石英中REE含量极低（石英对任何REE均为不相容的），故上式计算中排除了石英。

上述总体分配系数又分为原始岩石、熔体与残留体（或固体）三种总体分配系数，即

$$D_0=\sum_{i}^{n} x_i Kd_i \qquad (6-4)$$

$$P=\sum_{i}^{n} P_i Kd_i \qquad (6-5)$$

$$D=\sum_{i}^{n} x_i Kd_i \qquad (6-6)$$

式中　D——熔体和残留体（或固体）分开时，残留体（或固体）的矿物的总体分配系数；

P——进入液体或熔体的矿物的总体分配系数；

D_0——母体或原始岩石的矿物的总体分配系数；

x_i、P_i——相应岩石中i种矿物的百分含量；

Kd_i——i种矿物的分配系数。

这三种总体分配系数的内容是不同的。因此，在运用部分熔融或分离结晶作用的定量模式进行计算时，一定要弄清楚该公式中的总体分配系数指的是哪一种总体分配系数，否则就会算错。

三、稀土元素的定量模式及其计算方法

所谓“REE定量模式”或称“REE定量模拟计算”是建立

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

在分配系数原理基础上的，它是随着微量元素分析测试技术的提高而发展起来的。近年来，许多岩石学家运用微量元素（特别是REE）解释与岩浆作用有关的各种岩石的成因，事实说明这是一种很有力的解释方法，至少它可与实验岩石学所起的作用相媲美。

岩浆岩的形成作用包括部分熔融作用、分离结晶作用、同化混染作用、交代作用等。其中最重要的就是前两种作用，它们决定了岩浆的来源及演化，可以说明某些幔源岩浆来源区的物质组成，从而为地幔与地壳演化的研究提供重要依据。

当然，自然界的成岩作用过程相当复杂，如在熔融的过程中，结晶作用、同化混合作用可能同时都在发生，熔体的成分不停地变化着。而随着熔体成分的变化和熔体的迁移，温度、压力也在不断变化，H_2O、F等挥发份的作用一般不考虑。因此，定量模拟只是一种好的近似。尽管如此，利用这种简化的定量模式在解释岩石成因上还是取得了很大的成绩。

所谓部分熔融作用（partial melting）是指地下深处的岩石，于一定温度、压力条件下开始重新熔化，但并非整个岩石同时全熔，而是易熔组分（如长英质矿物）先熔，难熔组分（如铁镁质矿物）后熔，先熔出的岩浆偏酸性，而残留体则相对偏基性。如果先熔出的岩浆迁出，岩浆中的元素与未熔部分的元素失去平衡，称为分离熔融；如果先熔出的岩浆仍在原处，岩浆中的元素与未熔部分的元素保持平衡，则称为平衡熔融。自然界的熔融作用多是介于上述两种极端情况之间。

所谓分离结晶作用（fractional crystallization）是指地下深处的岩浆，在其结晶过程中，某些偏基性的组分（如Ca、Mg、Fe的硅酸盐）先晶出，并可能下沉到岩浆房的底部，故残余岩浆相对偏酸性。这与部分熔融作用的先酸性后基性的顺序恰好相反。分离结晶作用也有两种极端情况，即平衡结晶作用和分离结晶作用。前者指熔体与析出的晶体之间不断地再平衡，而后者则相反，一旦有微小晶体形成就与熔体分离，熔体与晶体中的元素不再处于平衡状态。在自然界的结晶作用是介于这两种极端情况

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

之间，但分离结晶作用似乎是更现实和可能的方式。堆积岩的产出、火成岩中许多晶体常具带状构造等现象均是晶体与熔体中元素不平衡的证明。

经研究认为，和月球的形成一样，地球最初也由固态星云凝聚而成，之后随着温度的增高，发生熔融，并分异出地核、地幔和地壳。现在地表所见到的岩石是分别由地幔和地壳经进一步熔融而形成的。其中玄武岩是地幔部分熔融和分离结晶作用的产物，中性岩可能由玄武岩经部分熔融作用而产生，而大部分花岗岩则是由地壳岩石经部分熔融与分离结晶作用所形成的。

由部分熔融作用产生的熔体，既可能喷出地表形成火山岩，也可以侵入到地壳上部形成侵入岩，还可以进入上地幔并与之发生交代作用。当然，部分熔体亦可能保留在熔融源区，并在熔融后期与残留固相发生贯入和交代作用。而分离结晶作用中先晶出的矿物集合体既可能下沉到岩浆房的底部，也可能沿构造裂隙侵入到上部围岩中。

探究岩石的成因究竟是部分熔融还是分离结晶作用可依据下列方程式。

加拿大地球化学家D.M.肖（1972）曾提出一种不按实际矿物比例❶的平衡部分熔融的方程式：

$$C_L/C_0=1/[D_0+F(1-P)] \quad (6-7)$$

式中 C_0——元素在母体中的浓度；

C_L——元素在熔体中的浓度；

D_0——给定的一种元素在母体或原始岩石中的总体分配系数；

F——部分熔融程度，即熔体相对于母体的百分数；

P——进入熔体的矿物的总体分配系数。

若实际熔体和母体的标准矿物成分相同，而且在熔体离开残

❶ 所谓按实际矿物比例的熔融，是指进入熔体中的矿物比例与母体岩石中的矿物比例相同，而自然界常无这种理想情况，多是不按实际矿物比例熔融的。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

留体时，则残留体的总体分配系数为：

$$D=(D_0-PF)/(1-F) \tag{6-8}$$

于是可以得到按实际矿物比例的平衡部分熔融的方程式：

$$C_L/C_0=1/[D(1-F)+F] \quad 或者$$

$$=1/[D+F(1-D)] \tag{6-9}$$

上述方程式的含义是：当熔体离开残留体时，某元素在熔体中相对于母体的浓度（C_L/C_0）取决于残留体的总体分配系数和部分熔融程度。由方程（6-9）可作出相应的图解（图54）。由图可见，当$D>F$时，若$F<0.4$，则$C_L/C_0\approx1/D$，这时F越小，C_L/C_0越接近$1/D$。当D接近于0时，$C_L/C_0\approx1/F$，这时F越大，C_L/C_0越接近于$1/F$。

可以看出，方程（6-9）和图54要求具备下列数据：①代表

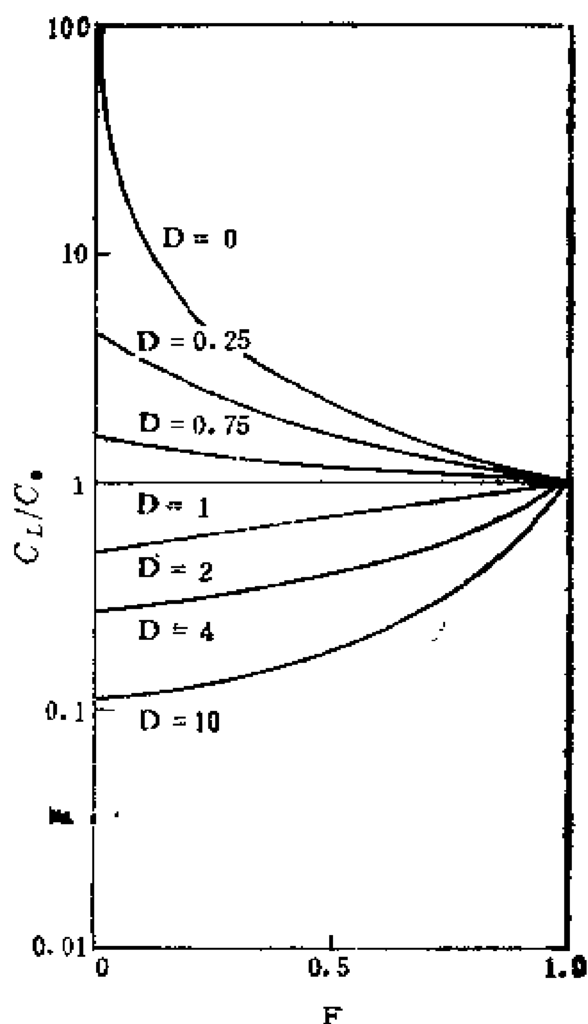


图54 熔体中某微量元素相对于母体岩石的浓度（C_L/C_0）对部分熔融程度（F）的图解（据G.N.汉森，1978[31]）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

所生成的液相（熔体）岩石的REE含量（C_L），②代表来源母体岩石的REE含量（C_0），③代表残留体岩石中各种矿物的分配系数Kd值。

根据公式（6-6）先算出残留体中的总体分配系数，然后按公式（6-9）即可算出部分熔融程度的F值。

利用这种方法汉森（1978）计算出安大略东北部和明尼苏达西北部的太古代英安岩和英云闪长岩是由太古代拉斑玄武岩母体经过5％到35％部分熔融出的岩浆形成的，而玄武岩经部分熔融后留下一种由石榴石和单斜辉石组成的（榴辉岩）残留体（图55）。

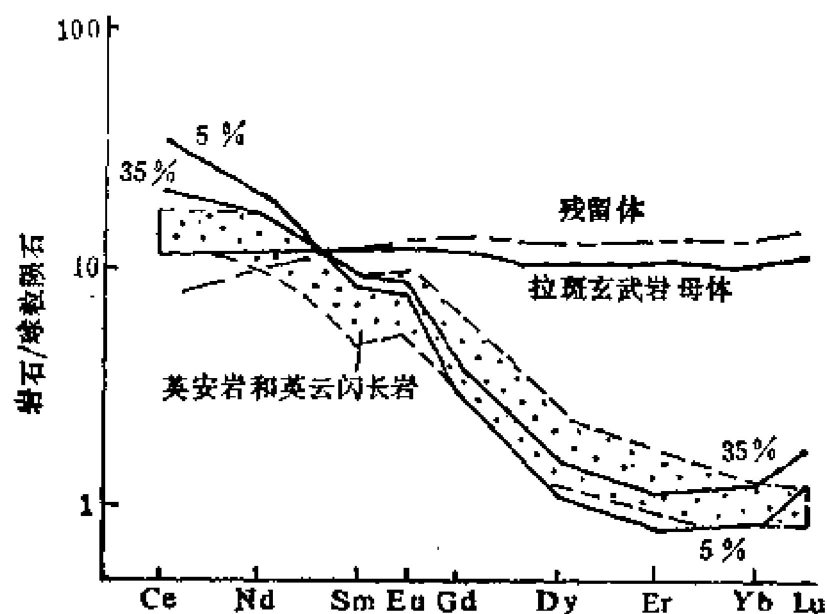


图55 安大略等地太古代英安岩和英云闪长岩的球粒陨石标准化稀土分布型式（据G.N.汉森，1978[31]）

适合于分离熔融作用的方程如下：

1）不按实际矿物比例的熔融

①对瞬间熔体：$C^L/C^0 = 1/D_0\,(1-\frac{PF}{D_0})^{(\frac{1}{P}-1)}$ （6-10）

②对集合熔体：$C^L/C^0 = 1/F\left[1-(1-\frac{PF}{D_0})^{(1/P)}\right]$

（6-11）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

2）按实际矿物比例的熔融

①对瞬间熔体：$C^L/C^0=1/D_0(1-F)^{(\frac{1}{D_0}-1)}$ (6-12)

②对集合熔体：$C^l/C^0=1/F[1-(1-F)^{1/D_0}]$ (6-13)

式中 C^L、C^0——平衡熔融中熔体和母体的REE浓度；

C^L、C^l——分离熔融中，小部分熔体和全部熔体(各小部分熔体总和）的REE浓度；

F——部分熔融程度，即熔体相对于母体的百分数；

D、P、D_0——三种总体分配系数。

对于单级的分离结晶作用，人们大都引用雷利的分馏定律：

$$C_L/C_0=F^{(D-1)} \quad (6\text{-}14)$$

式中 C_L——分离后残余熔体中某元素的浓度；

C_0——分离前原始熔体中某元素的浓度；

F——残余熔体百分数（$1-F$为结晶度）；

D——从熔体中析出矿物集合体的总体分配系数。

在这种情况下，可以得出象图56那样的浓度对分离结晶程度的图解。由图可见，当D趋近于0时，C_L/C_0趋近于$1/F$，这与部分熔融的情况相似。但当$D>1$时，分离结晶作用会使熔体中的元素浓度迅速降低。

对于多次分离结晶作用则可由公式（6-14）推导出下列方程，以求得第n次时某REE的浓度：

$$C_L/C_0=F_1^{D_1-D_2}F_2^{D_2-D_3}\cdots F_n^{D_n-1} \quad (6\text{-}15)$$

式中 F_1、$F_2\cdots F_n$为每一次分离后的残余熔体百分数；D_1、$D_2\cdots D_n$为每次从熔体中析出矿物集合体的总体分配系数。

适合于平衡结晶作用的方程为：

$$C_L/C_0=1/[D+F(1-D)] \quad (6\text{-}16)$$

式中符号说明见公式（6-14）。

袁忠信等曾以江西灵山花岗岩体为例，作应用REE定量模式的尝试。他采用公式（8）和（13）进行了计算，验证了灵山岩体是区域基底层元古界九岭群岩石经部分熔融作用的产物，相应的残留体是德兴花岗闪长斑岩或灵山岩体中的包体的设想。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

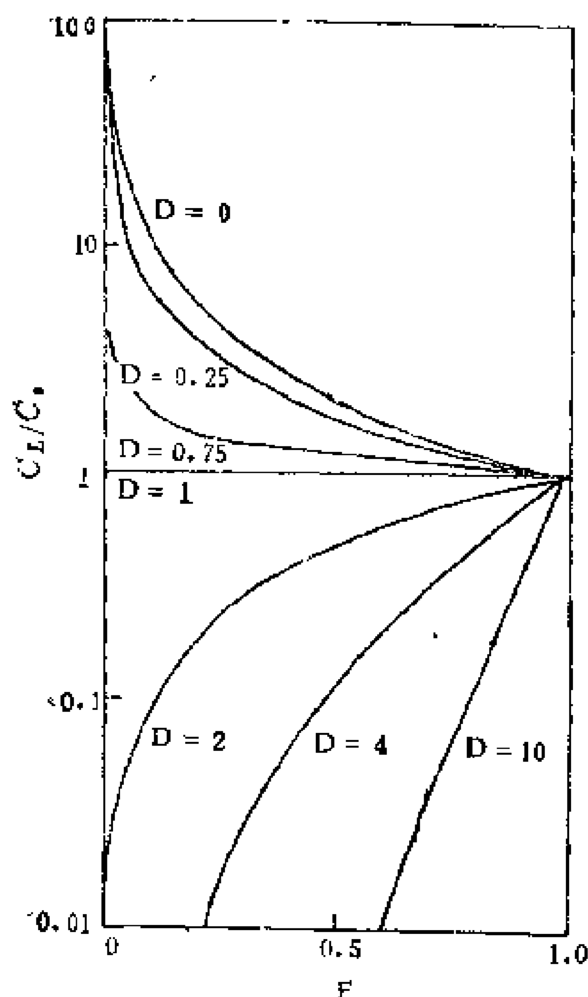


图56　熔体中某微量元素相对于母熔体的浓度（C_L/C_0）对残留熔体比例（F）的图解（据G.N.汉森，1978）[31]

现将其计算过程介绍如下。有关部分熔融作用和分离结晶作用公式运算所需的数据列入表82、83。

表82　　有关岩石的REE实测含量（ppm）

岩　石		Ce	Nd	Sm	Eu	Dy	Er	Yb
九岭群火山沉积岩		75.78	31.32	6.97	1.44	5.28	3.14	2.88
灵山岩体	第1期岩石	139.58	49.45	9.05	1.34	7.66	4.62	5.06
	第2期岩石	214.43	62.40	11.63	0.60	10.29		6.85
	总体岩石①	162.03	53.34	9.63	1.09	8.45	4.62	5.60
德兴花岗闪长斑岩		62.07	19.44	4.16	1.08	2.58		1.34

① 为第1、2期岩石REE含量面积加权平均值。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表83　有关岩石的矿物组成(%)

岩　　石	钾长石	斜长石	石　英	黑云母	角闪石
灵山岩体第1期岩石	41	28	23	5	3
德兴花岗闪长斑岩	16	49	19	6	10

对部分熔融作用的计算采用公式（6-9）：$C^L/C^0=1/[D+F(1-D)]$。式中的C^0值采用表82九岭群岩石的REE含量，D值采用表83德兴花岗闪长斑岩的矿物含量及表79的K值求得，分别为Ce 0.122；Nd 0.167；Sm 0.235；Eu 1.120；Dy 0.355；Er 0.333；Yb 0.242（D值亦可用包体矿物含量求得，所得结果近似）。F值从1到100每间隔5参与一次计算。将所得到的C^0、D及F值代入公式（6-9），求得当$F=30$时，即部分熔融程度为30%时的C^L及C^S值，如表84所示。

表84　按公式（6-9）计算的C^L和C^S与实测含量对比（ppm）

参　　数	Ce	Nd	Sm	Eu	Dy	Er	Yb
C^L	163.14	52.17	9.13	1.07	5.12	3.19	3.66
灵山岩体总体岩石	162.03	53.34	9.83	1.09	8.15	4.12	5.60
C^S	38.34	22.10	6.05	1.60	5.35	3.12	2.55
德兴花岗闪长斑岩	62.07	19.44	4.16	1.08	2.58		1.44

由表看出，计算得出的C^L值与灵山岩体总体岩石的REE含量很接近，C^S值与德兴花岗闪长斑岩的REE含量也较接近，从而证明灵山岩体是由九岭群岩石经部分熔融而生成。

对分离结晶作用的计算采用公式(6-14)：$C^L/C^0=F^{(D-1)}$。式中的C^0值采用表84中的C^L值（即$C_e=163.14$……），D值采用表83中灵山岩体第1期岩石的矿物含量及表80的K值求得。将

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

所得到的C^0及D值代入公式（6-14），得出当$F=70\%$时的C_L值，如表85所示。

表85　　按公式(6-14)计算的C^L与实测含量对比(ppm)

参　数	Ce	Nd	Sm	Eu	Dy	Er	Yb
C^L	220.50	69.12	11.76	0.99	7.31	4.56	5.23
灵山岩体第2期岩石	214.43	62.40	11.63	0.80	10.29		6.85

从表可见，由计算得出的C^L值与灵山岩体第2期岩石的REE含量十分接近，从而定量证明了灵山岩体第1期岩石和第2期岩石是分离结晶关系。REE定量模式计算表明，九岭群岩石经30%的部分熔融作用分出形成灵山岩体的熔体，后者又经70%的分离结晶作用，分别形成灵山岩体的第1期和第2期岩石[70]。当然，这仅是一个粗略的计算，因未考虑到副矿物的影响，而灵山岩体第1、2期岩石中含有较多的富含REE的副矿物（如独居石、褐帘石与榍石等），它们对总体分配系数D值的贡献并不亚于某些造岩矿物，若不考虑它们就必然影响计算的准确度。

总之，运用肖的平衡部分熔融方程，可以把熔体与母体的稀土元素浓度同分配系数、部分熔融程度用数学方程联系起来。因此可根据测定的岩石、各种组成矿物的稀土元素丰度得出分配系数，再推算出部分熔融程度；亦可由熔体与残留体的稀土丰度推导出母体的组成。运用雷赖依的分馏定律，可将残留熔体、初始母熔体的稀土元素浓度与分离结晶程度、分配系数用数学方程加以联系，推算出分离结晶的程度和复原母岩浆成分，并可用来分析多阶段分离结晶作用形成的杂岩体的岩浆演化过程。另外，利用部分熔融方程和分馏定律推导出的图解，可根据岩石的稀土丰度和稀土比值区分岩石究竟是部分熔融还是分离结晶作用所形成（参见图70）。

除了上述部分熔融与分离结晶作用的定量模式外，尚有带状

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

熔融、抽提作用与混合作用等几种模式[2]，亦简介如下。

带状熔融（Zone melting）：假定从下部加热一个源区，先在底部发生熔融，然后逐渐向顶部加热熔融。若整个熔融带通过固体源区从底部上升并连续地反应，其初始熔体$C_{E,L}$与源区的平均值$C_{E,t}$或固相$C_{E,S}$具有相同的REE浓度。其熔融方程为：

$$C_{E,L}=\frac{C_{E,t}}{D_{E,WR}}[1-(1-D_{E,WR})\exp(-D_{E,WR}s/h)] \quad (6\text{-}17)$$

式中 h——熔融带的厚度；

s——该熔融带在源区中运移的距离；

$D_{E,WR}$——总体分配系数；

exp——自然指数。

当公式（6-17）中的指数较小时，达到一个饱和状态，产生一个与h无关的稳定态浓度（为$C_{E,t}/D_{E,WR}$）。对不相容元素，（$D_{W_R}\approx0.01$），该指数值为≈0.1，此时s/h比值约为250，而对强烈不相容元素来说，熔融带在固体源区中运移体积约为本身的250倍时，该熔融带才接近于稳定饱和状态，运移70倍时仅达到半饱和状态；至于中等不相容元素（$D_{WR}\approx0.1$），在熔融带运移其体积的25倍时就达到稳定态；但对于相容元素（$D_{WR}\approx1.5$）来说，会很快出现稳定态。因为由熔融源区物质形成的液体与运移带下面固结的固体间是平衡的。

抽提作用（Extraction）：假定一种固体是多孔的，并且液体可通过它进行渗透，连续地与固相处于平衡，或提取REE，或使REE沉淀，这将取决于D值的大小和液相中REE的丰度。REE的这种模式有可能应用于火成岩、变质岩和沉积岩中，其模拟方程为：

$$C_{E,t}=D_{E,WR}C^{0}_{E,l}\left[1-\exp\left(\frac{-X_{1n}}{(1-x_1)D_{E,WR}}\right)\right]$$

$$+D_{E,WR}\frac{X_1C_{E,l}+(1-x_1)C^{0}_{E,l}}{D_{E,WR}+X_1(1-D_{E,WR})}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$\exp\left(\frac{-X_1 n}{(1-x_1)D_{E,WR}}\right) \tag{6-18}$$

式中　$C_{E,S}$——被通过的固相中REE的浓度；

$D_{E,WR}$——总体分配系数；

$C^0_{E,l}$——进入固相中的液体中的REE浓度；

exp——自然指数；

X_1——整个固液体系中液体的重量分数；

$n=M_L/M_l$（M_L是通过固相的液体的质量数；M_l是在任何时候与固相平衡的液体的质量数。）

这一方程可用于考察来自源区的岩浆液体在向上渗透时，与被通过的固体物质间发生了何种相互作用。

混合作用（Mixing）：无论何时，两种物质（A和B）混合在一起时，其最终的REE丰度可以由质量平衡而得出。混合体系中REE的总质量为：

$$M_{E,t}=C_{E,A}M_A+C_{E,B}M_B$$

用体系的质量M_A+M_B除以上式即可转换成混合体系中REE的浓度，即

$$C_{E,t}=C_{E,A}f_A+C_{E,B}f_B \tag{6-19}$$

式中　f_A、f_B——物质A和B的质量分数。

此方程对研究岩浆混合或简单的同化作用是有用的，兰米尔等（1978）曾对各种混合作用方程进行了讨论。

四、稀土数据的（电子）计算机处理

对已获得的REE分析数据，虽然并非必须通过计算机处理，但是，倘若条件具备，采用计算机计算各种REE参数，绘制各类REE图解或者进行REE定量模式计算则比手工计算的效率高出数百倍以上，而且计算的结果准确无误，绘制的图件清晰、可靠。如果采用功能齐全的新式机器，在对大区域甚至全球内众多的REE数据进行多途径的反复计算，还会获得意想不到的重要信息。因此，计算机技术堪称为REE地球化学研究的得力助手。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

目前，国内地质系统各基层单位一般皆配有下列型号的计算机，如PC-1500袖珍机、IBM-PC微机以及苹果机等。这为REE数据的处理创造了便利条件。

总的说来，计算机对REE数据的处理系统包括以下三个部分。

1.数据库：主要包括对REE数据的存贮、管理与检索等。库中的每个记录包含若干项内容，如样品号，样品名称，采样点信息，除Pm外的15个REE的含量以及分析方法等等。REE含量一律以金属量表示（单位为ppm），若为氧化物则可通过计算机换算成金属，若为氧化物百分含量，则需附上ΣREE数据，以便进行换算。REE数据一经入库，即可永久保存，随时调用，并可任意进行修改。当然，严格说来，必须是功能较全的计算机（至少是微机以上）才可称为数据库，而一般的袖珍机，检索功能差，仅是数据的贮存而已。

2.数据处理程序系统：主要包括各种运算。又可分为两类。一类是计算各种REE参数，如ΣREE、ΣCe、ΣY、ΣCe/ΣY、La/Yb、Sm/Nd、δEu、δCe以及球粒陨石标准化比值等等。程序中可备有各家球粒陨石、北美页岩或俄罗斯地台粘土中的REE平均值，以备任意选用。另一类是用作REE定量模式计算的程序，即按各种部分熔融或分离结晶作用的公式进行运算，在这方面更能体现出计算机的高效率。

3.计算机绘图系统：包括绘制各种REE图解。首先是绘制球粒陨石标准化REE型式图，绘出的这类图解与手工用单轴对数图纸画出的图解同样大小。亦可打印出缩至0.6倍的小型图解，这种图解可直接用到报告或论文中。此外，还可将若干个样品的计算结果打印在同一个图解上，以便于综合对比。再如绘制REE三角图解、REE七组分图解等等皆能省时省力。

现将PC-1500袖珍机上计算、打印REE参数的程序附后，以供参考。

```
5    CLEAR
```

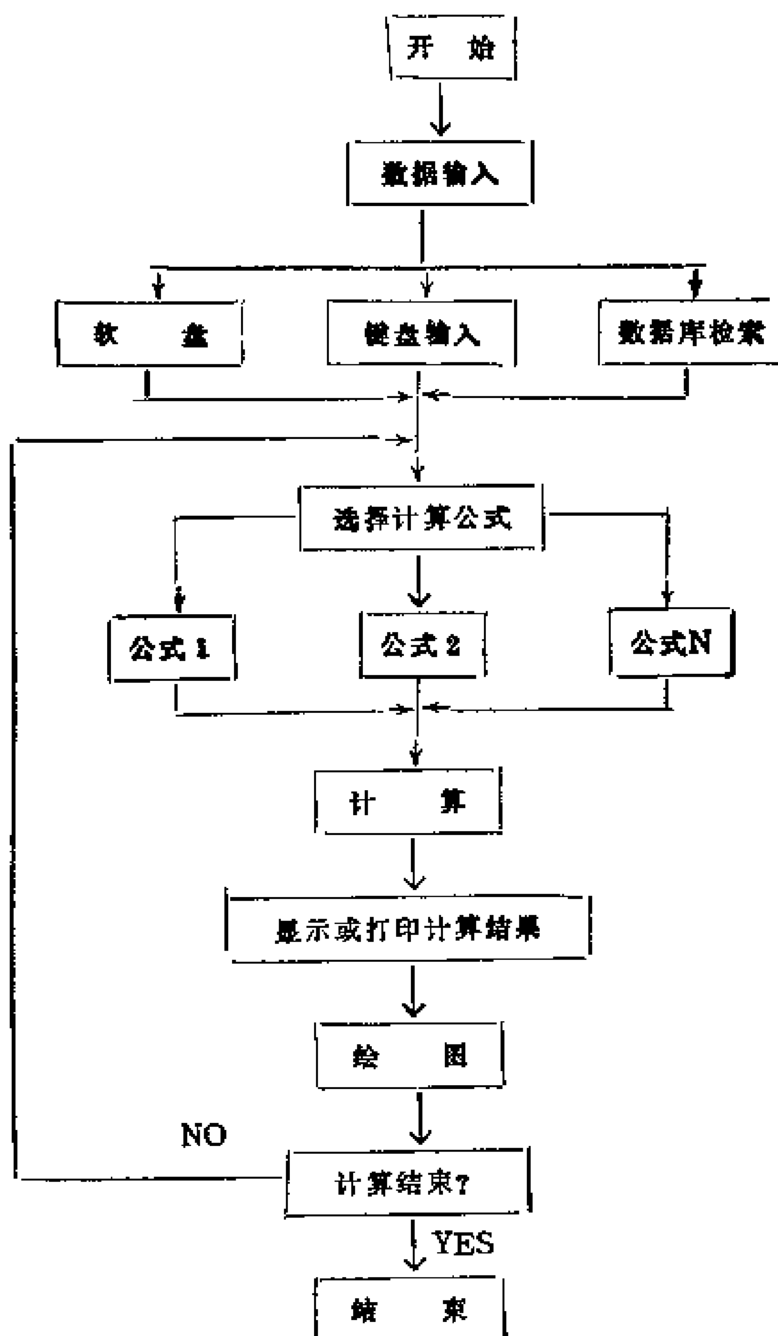

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

```
10  INPUT "NAME OF SEM" ; HJ
15  LP. "        " ; HJ
20  READ LA, CE, PR, ND, SM, EU, GD, TB,
    DY, HO, ER, TM, YB, LU, Y
25  DATA 39, 43, 5.7, 26, 6.7, 1.2,6.7,1.1, 4.1,
    1.4, 2.7, 0.25, 2.7, 0.8, 24
30  LP. "DATA:" ; LA; CE; PR; ND; SM; EU;
    GD; TB; DY; HO; ER; TM; YB; LU; Y
35  C=LA+CE+PR+ND+SM+EU+GD-TB+DY
    +HO+ER+TM+YB+LU+Y
40  L=LA+CE+PR+ND+SM+EU : H=C-L :
    R=L/H
45  A=LA/YB : V=SM/ND : Q=EU/SM
50  LAn=LA/0.32 : CEn=CE/0.94 : PRn=PR/0.12 :
    NDn=ND/0.6 : SMn=SM/0.2 : EUn=EU/0.073 :
    GDn=GD/0.31 : TBn=TB/0.05: DYn=DY/0.31 :
    HOn=HO/0.073: ERn=ER/0.21:TMn=TM/0.033
    : YBn=YB/0.19 : LUn=LU/0.031 : Yn=Y/1.96
55  D=EUn/((SMn+GDn)/2) : P=CEn/((LAn+
    PRn)/2) : M=LAn/YBn
60  USING "####.###"
65  LP. "La/Yb=" ; A : LP. "Sm/Nd=" ; V : LP.
    "Eu/Sm=" ; Q
70  LP. "La=" ; LAn : LP. "Ce=" ;CEn : LP. "Pr
    =" ; PRn : LP. "Nd=" ; NDn : LP. "Sm=" ;
    SMn : LP. "Eu=" ; EUn : LP. "Gd=" ; GDn :
    LP. "Tb=" ; TBn : LP. "Dy=" ; DYn : LP.
    "Ho=" ;HOn : LP. "Er=" ;ERn : LP. "Tm=";
    TMn : LP. "Yb=" ; YBn : LP. "Lu=" ;
    LUn : LP. "Y=" ; Yn
```


PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

```
75  LP. "REE="; C: LP. "LREE="; L: LP.
    "HREE="; H: LP. "LREE/HREE="; R
80  LP. "δEu="; D: LP. "δCe="; P: LP.
    "(La/Yb)N="; M
85  END
```

计算机的计算流程如下：



PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第七章　各种稀土参数与图解的地质内涵

一、稀土参数

（一）ΣREE

ΣREE 指稀土元素的总含量（苏联人常用TR表示）。在多数情况下为镧系加Y共16个元素的含量，但有些学者仅指镧系15个元素的含量，故在对比时需了解各人用的 ΣREE包括哪些元素。如S.R.泰勒等用火花源质谱法分析REE，在ΣREE内不包括Y。中子活化分析数据也多不包括Y。还应注意，在一些论文中的 ΣREE为近似值，因为某些REE含量不是实际测定的结果，而是用与其相邻的两个REE以内插法或外推法求得的计算值。

ΣREE 是重要的REE地球化学参数之一，它能明显反映出各类岩石的特征，如在一般基性岩石中 ΣREE较低，而在酸性岩、碱性岩中 ΣREE较高；对沉积岩，砂岩与页岩中的 ΣREE较高，而碳酸盐岩石中的 ΣREE较低（见表49、51）。又如在同一岩体的不同部位，ΣREE可以变化很大，它从一个侧面反映了岩体各部位岩石化学与地球化学条件的差异。

ΣREE 对判断某一岩石的源岩特征也有参考意义。因为在一般情况下，REE（尤其是HREE）为相容元素，即在岩浆体系内，REE在结晶过程中只有少量进入晶体相，而大部分保留在熔体中。在部分熔融过程中，REE仅有少量保留在残留体中，而大部分进入熔体。这就必然造成熔体中的 ΣREE 值高于源岩。假如一个岩体的 ΣREE值低于成因模型中假定的源岩，则可断定在结晶过程（或熔融过程）中有富REE的矿物相（如榍石、褐帘石等）晶出（或残留）。

（二）ΣCe/ΣY

ΣCe 表示ΣLa～Eu，即轻稀土或铈组稀土含量。而ΣY 表

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

示 ΣGd～Lu＋Y，即重稀土或钇组稀土含量。苏联学者多采用这种表示方法，但英美一般用LREE表示轻稀土，HREE表示重稀土，并且在HREE中不包括Y的含量。ΣCe/ΣY是REE地球化学中的一个重要参数，由于它是LREE各元素之和与HREE各元素之和的比值，与其它单元素比值(如La/Yb La/Lu等)相比，能更全面地反映REE的分馏程度。ΣCe的碱性较强，ΣY的碱性较弱，随着岩浆作用从早期向晚期的演化，ΣCe/ΣY比值逐渐增大，即ΣCe在岩浆作用晚期趋于富集(图57)。有些学者用此比值特征探讨岩石的成因，如A.G.赫尔曼曾据此比值特征研究了西德海西地槽中细碧岩的成因。在同一类岩石中，若ΣCe/ΣY比值相对较大，则表明HREE有亏损，也暗示在该岩石的形成过程中有富HREE的相。如富含ΣY的石榴石存在于部分熔融的残留相或分离结晶作用的结晶相中，因此，ΣCe/ΣY是判断残留相或结晶相中矿物组合的重要依据之一。

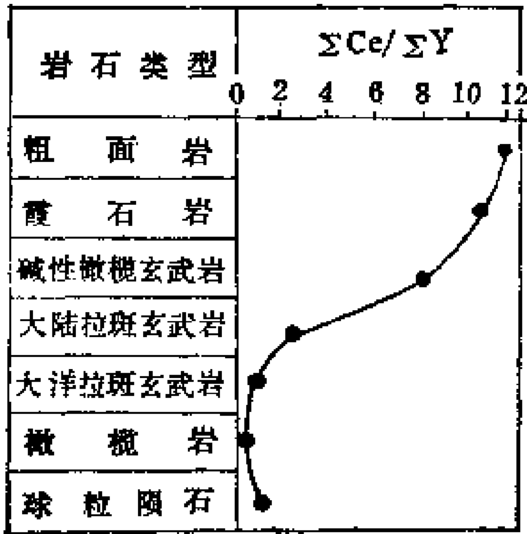


图57 原始岩浆成分演化过程中REE的分馏特征

（三）ΣE/ΣO

这是胡云中等❶提出的偶奇比参数。

ΣE表示偶数(Even number)REE，即Ce＋Nd＋Sm＋Gd＋Dy＋Er＋Yb的含量，ΣO表示奇数(Odd number)REE，即La＋Pr＋Eu＋Tb＋Ho＋Tm＋Lu的含量，ΣE/ΣO表示偶数REE组与奇数REE组合量的比值。胡云中等指出，该比值可以指示岩浆岩的类型、蚀变交代程度以及矿化阶段，因而，可与

❶据胡云中等，1985，关于稀土元素偶奇比参数应用的研讨。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

其它参数一起用来探讨岩浆演化等问题。但作者认为该比值主要存在两个问题：①未进一步阐明在各种地质作用过程中 ΣE/ΣO 比值变化的机制，而 ΣCe/ΣY 比值的变化却能从REE的碱性度与岩石化学条件（酸-碱系统）的变化而得到很好的解释；②该比值以奇数元素之和作分母，而奇数REE的含量常很低，并且有很多元素难以测准，故以其含量为分母求出的比值不稳定可靠。因此ΣE/ΣO比值的实用价值与理论依据尚有待进一步检验。

（四）La/Yb、Ce/Yb、La/Lu

La/Yb比值是反映REE分馏程度的重要参数之一。该比值为镧系元素的第一个元素与倒数第二个元素含量之比。原子序数为57的La虽然是奇数元素，但其含量通常较高，分析值也较准；原子序数为70的Yb为偶数元素，其含量较高，并且容易测准，故La/Yb比值较稳定、可靠。长期以来，人们普遍将此比值用于区分各类岩石、研究岩浆演化等方面。

Ce/Yb为镧系的第一个与最后一个偶数元素之比，也是反映REE分馏程度的重要参数之一，其意义与La/Yb相似。此参数的提出主要有两方面的原因。其一，是因为Ce为第一个偶数元素，且含量较高，Yb为最后一个偶数元素，较易于测准，因此，Ce/Yb和La/Yb一样能较好地反映REE的分馏程度；其二，是有些分析（如中子活化分析）结果中未给出La，就只好采用Ce/Yb了。但由于Ce为典型的变价元素在氧化条件下易出现异常，故Ce/Yb不如La/Yb稳定、可靠。在非氧化条件下，此比值也很有效。

La/Lu为镧系头尾两个元素之比，由于原子序数为71的Lu为最后一个奇数元素，其含量常很低，且不易测准（尤其是ICP法），因此La/Lu比值变化大，其可靠性必然降低。作者认为用La/Lu比值来反映REE的分馏程度，远不如用 ΣCe/ΣY 或La/Yb、Ce/Yb可信。

（五）La/Sm

此比值反映了LREE之间的分馏程度。原子序数为57的La

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

为LREE中的头一个元素，而原子序数为62的Sm为LREE中倒数第二个元素，且为偶数元素，故La/Sm比值较为稳定、可靠。此比值越大，说明LREE越富集。反之，则说明HREE富集。由于此比值的可信度较高而被广为运用。M.特雷依等利用该比值制成的La/Sm—La图解为研究岩浆作用过程提供了重要的信息。

（六）Gd/Yb

此比值反映了HREE之间的分馏程度。

原子序数为64的Gd是HREE中的第一个元素，而原子序数为70的Yb是HREE中倒数第二个元素，且为偶数元素，容易测准，故Gd/Yb比值较稳定、可靠。此比值越小，说明HREE富集程度越高。反之，则说明LREE较富集。

（七）Sm/Nd

原子序度为62的Sm与原子序数为60的Nd是相邻的两个偶数元素。它们的含量一般较高，分析值也比较准，故其比值相对较稳定、可靠。Sm/Nd比值是反映REE分馏程度的重要参数之一。其作用在某种程度上与ΣCe/ΣY相当，而且计算简便。以REE未发生分馏的球粒陨石的Sm/Nd＝0.333（按赫尔曼数据）为界，可分出LREE富集或亏损的两类岩石与矿物（>0.333者为LREE亏损型，<0.333者为LREE富集型），从而进一步说明这些岩石或矿物的形成条件。另外，Sm/Nd比值亦是反映物质来源的一个重要参数。如地幔为0.260～0.375，大洋玄武岩为0.234～0.425，而源于壳层的花岗岩类以及各类沉积岩一般均小于0.3。

（八）Eu/Sm

原子序数为63的Eu和原子序数为62的Sm是LREE组中紧挨着的两个元素，在REE中Eu的变化较大，而Sm为偶数元素，一般含量较高，分析结果较准，故以其为分母求得的比值较为可靠。近年来，卡勒斯等用Eu/Sm比值大小来表示Eu异常，他以球粒陨石的Eu/Sm比值0.35为标准（按赫尔曼Eu/Sm＝0.365，作者注），大于此值为正铕异常，小于此值为负铕异常，与此值

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

相近为无异常。这种表示法的优点是计算简便，但因未考虑到元素Gd，不如δEu值反映全面。可是在缺少Gd的分析值时（如中子活化分析）就只好计算Eu/Sm了。

在不同成因的岩类中，Eu/Sm比值差异较大，故可作为成因探讨的一个依据（见表86）。Ю.А.巴拉索夫曾以此特征参数论证了前寒武纪条带状含铁石英岩的成因。

表86　　各类岩石中的Eu/Sm比值

岩　　石	Eu/Sm	岩　石	Eu/Sm	岩　石	Eu/Sm
大洋橄榄玄武岩	0.41~0.44	花　岗　岩	0.01~0.17	石　灰　岩	0.15~0.21
大陆玄武岩	0.22~0.55	含铁石英岩	0.40	球粒陨石	0.35
辉长岩	0.54~0.63	粒　玄　岩	0.28~0.36	地　　球	0.18
橄榄岩	0.29~0.34	砂　　岩	0.16~0.19	地　　幔	0.03~0.23
闪长岩	0.11~0.20	页　　岩	0.15~0.29	地　　壳	0.16~0.20

（九）$(La/Yb)_N$、$(Ce/Yb)_N$、$(La/Lu)_N$、$(La/Sm)_N$、$(Gd/Yb)_N$

这类比值是经球粒陨石或北美页岩等标准化以后的元素比值。若用 $(La/Yb)_{ch}$、$(Gd/Yb)_{ch}$、$(La/Sm)_{ch}$ 表示，则明确为经球粒陨石标准化的比值。这类比值较未经标准化的比值更能反映稀土元素的分馏特征。

$(La/Yb)_N$或$(La/Lu)_{ch}$、$(Ce/Yb)_N$等还是REE球粒陨石标准化图解中分布曲线的斜率，它反映了曲线的倾斜程度[33]。当$(La/Yb)_N>1$时，曲线为右倾型，表明富集了LREE，这种情况在酸性岩中较为常见；当$(La/Yb)_N\approx 1$时，曲线近水平，属球粒陨石分布类型（如大洋拉斑玄武岩、科马提岩等）；当$(La/Yb)<1$时，曲线为左倾型，表明LREE有亏损，如富Ca、Al的尖晶石和石榴石二辉橄榄岩、橄榄岩质科马提

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

岩以及某些花岗岩等。

$(La/Sm)_N$ 反映了LREE之间的分馏程度，该比值越大，LREE越富集。孙贤鉥等据此比值将洋中脊玄武岩划分为三种类型：$(La/Sm)_N > 1$ 为P型（或E型），即富集型，亦即地幔热柱型或异常型；$(La/Sm)_N \approx 1$ 为T型，亦即过渡型；$(La/Sm)_N < 1$ 为N型，亦即正常型，REE分布型式为亏损型。

$(Gd/Yb)_N$ 反映了HREE之间的分馏程度，比值越小，HREE富集程度越高。江博明将科马提岩按 $(Gd/Yb)_N$ 划分为三类，再按 $(La/Sm)_N$ 划分为六组：

第一类：$(Gd/Yb)_N \approx 1.0$ 为HREE平坦型

(一)组：$(La/Sm)_N \approx 1.0$ 为LREE平坦型

(二)组：$(La/Sm)_N < 1.0$ 为LREE亏损型

(三)组：$(La/Sm)_N > 1.0$ 为LREE富集型

第二类：$(Gd/Yb)_N > 1.0$ 为HREE亏损型

(四)组：$(La/Sm)_N < 1.0$ 为LREE亏损型

(五)组：$(La/Sm)_N > 1.0$ 为LREE富集型

第三类（六）组：$(Gd/Yb)_N < 1.0$ 为HREE富集型。

近年来，F.A.弗雷等用 $(La/Lu)_N$ 来代表 LREE/HREE，但作者认为这种表示法并不理想，虽然从计算上看比较简便。

（十）δEu、δCe、δY

δEu及δCe、δY等均称为异常系数，它们能很灵敏地反映某体系内的地球化学状态。δEu值在REE地球化学参数中占有较重要的地位。各类岩浆岩中的δEu值能明显反映岩浆的分异程度。δEu值可作为岩石分类的依据之一。如斜长岩的典型特征是具正铕异常，玄武岩多为无铕异常，而花岗岩类则多为负铕异常。此外，δEu值还可作为鉴别物质来源的重要参数。

δEu（或用Eu′、Eu/Eu*等符号表示）：它反映Eu异常的程度。因Eu属于变价元素，在一般情况下呈 Eu^{3+} 出现，这时它与 RE^{3+} 的性质相似，共同迁移，但在还原条件下，部分 Eu^{3+} 可

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

还原成Eu^{2+}，因其碱性度与RE^{3+}差别较大而发生分离，因此出现了Eu异常。在球粒陨石标准化图解上，曲线在Eu处呈峰（正异常）或谷（负异常）。δEu值的计算方法是：将所研究样品的REE分析值经球粒陨石标准化后，用下式求得：

$$\delta Eu = \frac{Eu_N}{Eu^*} = \frac{Eu_N}{\frac{1}{2}(Sm_N + Gd_N)} \quad (7\text{-}1)$$

式中 Eu_N——实际值；

Eu^*——理想值。

根据比值大小可看出是正铕异常（即铕的富集）或负铕异常（即铕的亏损）及其异常的强弱。δEu以1为分界线，当δEu＝1时为无异常；当δEu＞1时为正铕异常，数值愈大，表示正铕异常愈强；当δEu＜1时为负铕异常，数值愈小，表示负铕异常愈强。这是比较常用的一种表示法。为了更明确地表示铕异常的正负，有些学者还采用下式表示：

$$\delta Eu = \frac{Eu_N}{Eu^*} - 1 = \frac{Eu_N}{\frac{1}{2}(Sm_N + Gd_N)} - 1 \quad (7\text{-}2)$$

这时δEu为正值时即为正铕异常，数值愈大，表示正铕异常愈强；δEu为负值时即为负铕异常，绝对值愈大，表示负铕异常愈强。但目前这种表示法较少采用。

通过分配系数的研究使人们了解到，不同矿物具有不同的REE分配系数，斜长石对Eu的分配系数远远大于其它REE，因此，各类岩浆岩中Eu异常的发生常与斜长石的结晶有关。如在部分熔融过程中，残余相中大量斜长石的存在，使熔体中产生了明显的负铕异常。在分离结晶过程中，由于斜长石的大量晶出而导致残余熔体中形成明显的负铕异常。再如斜长岩具有明显的正铕异常，表明其为堆积岩。

泽林斯基和弗雷曾指出，多阶段的分离结晶可形成大的负铕异常（δEu≈0.1）。因此，我们要用包括更多的长石的两阶段熔融或结晶模型来解释具有强负铕异常的岩石。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

δCe：它表示Ce异常的程度。Ce亦是变价元素，除呈Ce^{3+}外，在氧化条件下可变为Ce^{4+}，因其离子电位与RE^{3+}差别较大而发生分离。在岩石风化过程中，Ce^{4+}在弱酸性条件下极易发生水解而停留于原地，致使淋出的溶液中贫Ce，产生Ce异常；在海水中，Ce的停留时间最短，仅为50年，而其它REE为200～400年；在海洋沉积物中可看到海水强烈亏损Ce，具负铈异常，海洋褐色粘土为中度负铈异常，而锰质结核则为明显的正铈异常。

Ce异常的计算方法与Eu异常的计算方法相同，如下式所示：

$$\delta Ce = \frac{Ce_N}{Ce^*} = \frac{Ce_N}{\frac{1}{2}(La_N + Pr_N)} \quad (7\text{-}3)$$

和δEu值的表示方法一样，δCe也是以1为分界线，当$\delta Ce = 1$时，为无铈异常，当$\delta Ce > 1$时为正铈异常（铈的富集）；当$\delta Ce < 1$时为负铈异常（铈的亏损）；等等。

由Eh-pH图解可以看出，在海水中pH与Eh的条件下，Ce主要呈Ce^{4+}存在，因其氧化物或氢氧化物的溶解度很小，难以保留在海水中，造成海水中Ce的强烈亏损。而锰质结核中Ce的富集（正铈异常）则是由于$Ce(OH)_4$与Mn的共同沉淀所致。在一些典型的海相沉积物（如生物灰岩）中则出现负铈异常（铈的亏损）。因此，岩石中Ce异常的出现可以有不同原因。对于沉积岩，Ce异常的出现表明其为海相的生物沉积或化学沉积；对于岩浆岩则是由于遭受了蚀变以及风化作用引起的。在一般情况下，岩浆岩与碎屑岩（砂岩类）无铈异常，某些碳酸岩中出现负铈异常可能与成岩时氧化还原条件有关，因为无Ce异常的岩石比有Ce异常的岩石可能形成于相对还原的条件下。少数拉斑玄武岩具负铈异常可能是继承了源区的特点。

δY：是用内插法求得的Y的异常系数。在球粒陨石标准化图解上，Y通常被放在Dy与Ho或Ho与Er之间，因为Y的离子半径或配位半径值在上述元素之间。其计算方法与计算δEu值一样。即

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$\delta Y = \frac{(Y)_N}{\frac{1}{2}(Dy+Ho)_N} \quad 或 = \frac{(Y)_N}{\frac{1}{2}(Ho+Er)_N} \tag{7-4}$$

此参数虽然不及δEu或δCe运用广泛，但也可看出岩石或矿床中Y的富集或贫化程度及演化趋势。在具REE逆向演化的岩体中（如湖南430岩体），从早到晚，δEu值渐增，而δY值渐减，表明负铕异常逐渐减小，而负钇异常逐渐增大，因此δY值与其他参数一样也能指示REE的演化趋势及岩浆演化的方向。

（十一）Y/ΣREE、Eu/ΣREE

单一REE（如Y、Eu等）的含量与REE总量之比称为该REE的富集或贫化系数。这类参数不仅具有地球化学意义，而且具有经济地质意义。如Y/ΣREE，既反映了Y在岩石或矿床中的富集程度，还在某种程度上代表了ΣY组的富集程度。在某些以Y为主的REE矿床中，此参数明确指出了Y的富集部位，对普查勘探有着指导作用。Eu/ΣREE与δEu的地质内涵虽不完全相同，但也能反映岩石或矿床中Eu的富集或亏损程度。由于Eu的价格昂贵，故此参数明显反映了矿床的经济价值。

（十二）∈Nd

这是一个REE同位素参数，它反映了样品中$^{143}Nd/^{144}Nd$对球粒陨石均一源中$^{143}Nd/^{144}Nd$的偏离程度。此参数可指示岩石的成因与物质来源，当∈Nd＝0时，系来自原始地幔，∈Nd＞0表示来自亏损的上地幔，∈Nd＜0则表示来自大陆壳。据（德帕奥罗1981）研究，地球上不同构造位置的近代玄武岩的∈Nd值不等，大洋中脊玄武岩平均为＋10，岛弧玄武岩平均为＋8，海岛玄武岩平均为＋6，大陆溢流玄武岩为0，大陆壳平均为－15。造成以上现象的原因尚不很清楚，初步认为是由两层地幔按不同比例混合的结果。从已发表的数据来看，太古代岩石的∈Nd都在0值附近（＜＋3.3）（巴苏等，1981）。若岩石的∈Nd＜0，此种岩石无疑由陆壳重熔而成，随着地壳的加厚，重熔成

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

因的岩石必然增多[74]。

二、稀土图解

（一）戈尔德施密特图解（曲线图解）

这是最早的一种表示稀土分量特征的图解，由戈尔德施密特提出，此图以岩石或矿物中稀土的相对含量（稀土总量换算成100%）作纵坐标，原子序数为横坐标作成。这类图解明显表示出稀土元素的分布服从于奥多-哈金斯法则，即原子序数为偶数的稀土元素，其浓度普遍大于与其相邻的奇数元素。此图解在稀土矿物研究中运用较广，它可明显反映出该稀土矿物属于选择配分型（富铈组或富钇组选择配分型）、完全配分型或复杂配分型（见图58）。这类图解也可用于研究岩石的成因，如王中刚等根据广东五和均质花岗岩与其围岩（石英云母片岩）中稀土配分及其他微量元素分布情况的十分相似（图59），论证了五和花岗岩属混合岩化成因[35]。

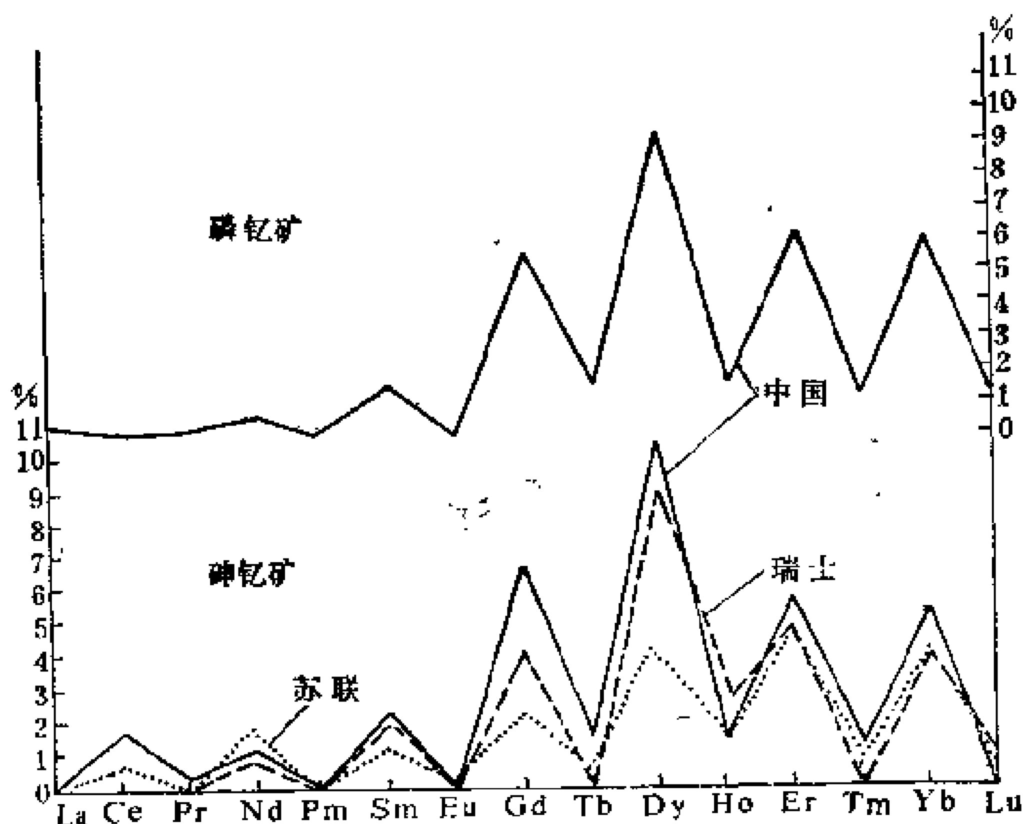


图58　富钇组选择配分型矿物的稀土配分曲线图[34]

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

（二）米涅耶夫图解（三角图解）

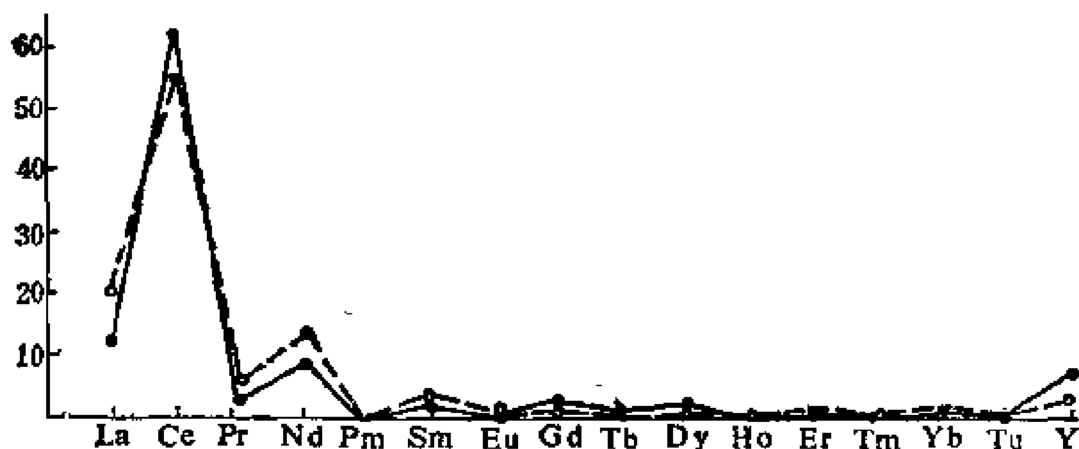


图59　五和岩体均质花岗岩与石英云母片岩稀土配分特征对比（据王中刚等，1980[35]）

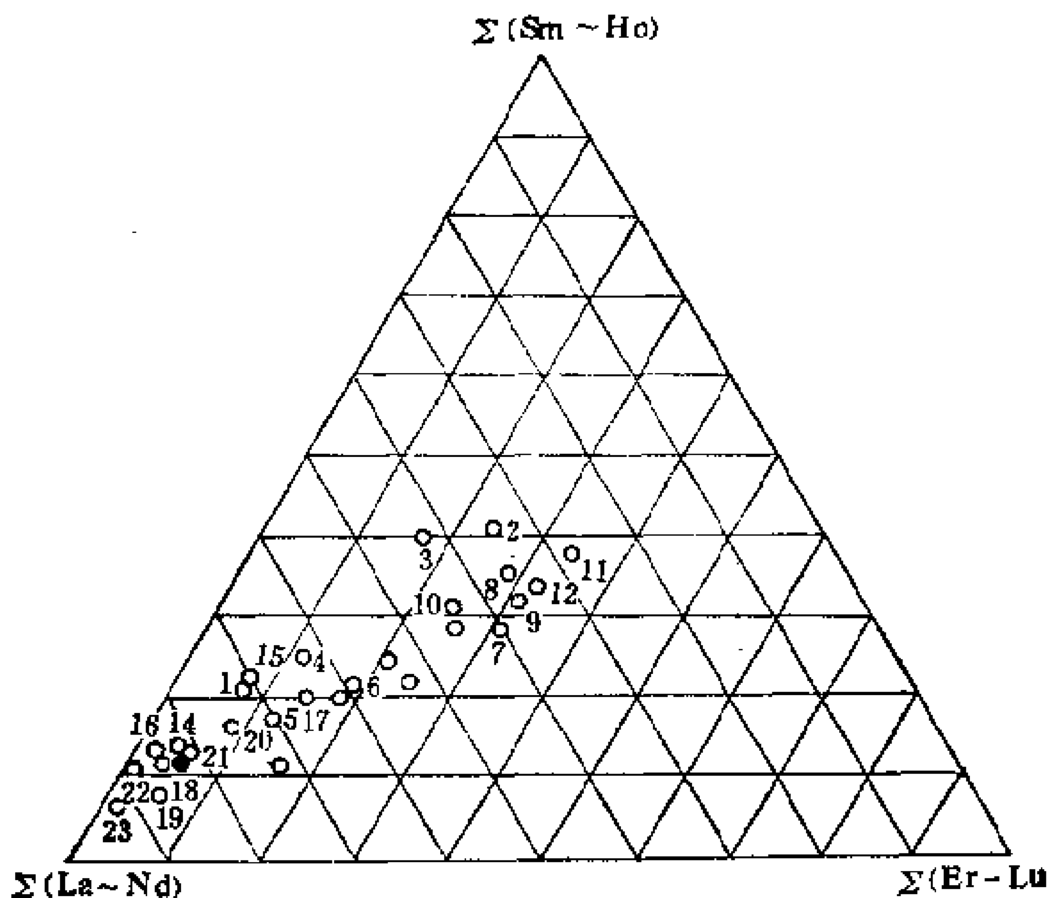


图60　华南地区花岗岩类岩石中REE配分三角图解（据中科院贵阳地化所，1979[6]）

黑点为世界花岗岩类的平均值，据А.П.维诺格拉多夫；1—4号以及无号者为701岩体；5～13号为赣华岩体；14～16号为桂姑岩体；17～19号为430岩体；20～22号为宜丰岩体；23号为510岩体

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

此图解由Д.А.米涅耶夫提出，他将REE划分为Σ（La～Nd）（轻稀土组）、Σ（Sm～Ho）（中稀土组）与Σ（Er～Lu）（重稀土组），并以其相对百分含量作图。这种图解对研究岩石、矿物、矿床中的REE成分特点及其演化趋势很有用。如图60可以反映华南花岗岩类岩石与世界花岗岩类平均值REE成分的差异，还可看出华南不同岩体中稀土成分的特点以及同一岩体不同岩石类型中稀土成分的变化规律。又如图61明显地表示出701岩体从早期相到晚期相，REE成分从富Σ(La～Nd)向富Σ(Sm～Ho)与Σ（Er～Lu）方向演化，并清晰地显示出各种造岩矿物与副

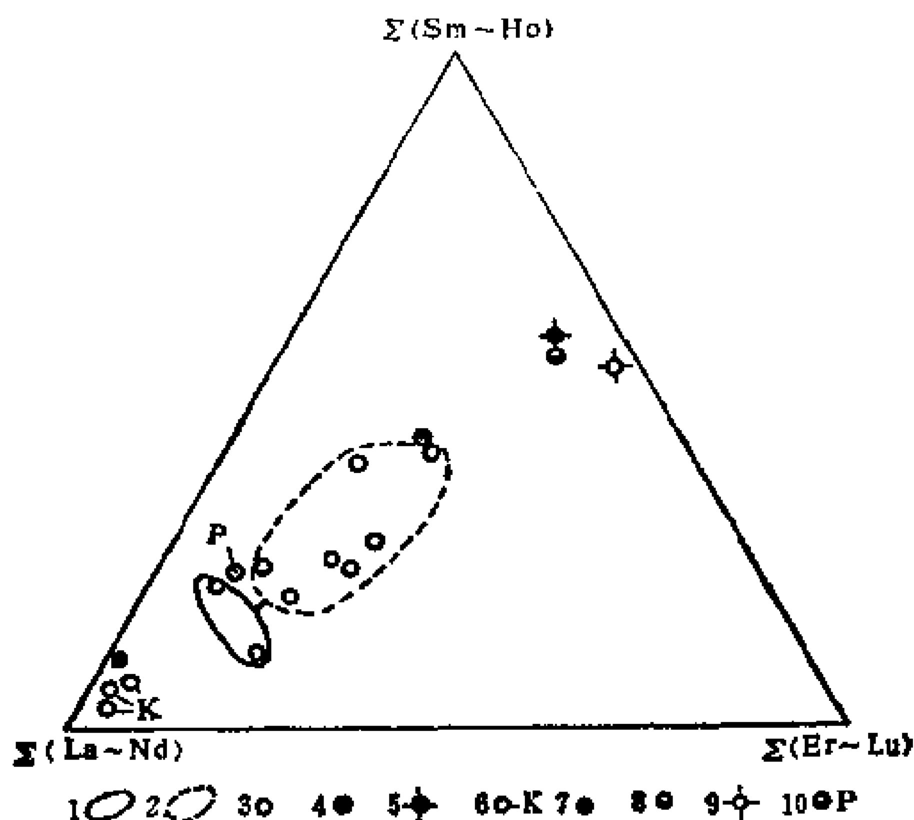


图61　701岩体中岩石与矿物的REE配分三角图解（据中科院贵阳地化所1979[64]）

1—花岗岩早期相；2—花岗岩晚期相；3—花岗岩；4—氟碳钙铈矿；5—砷钇矿；6—钾长石；7—独居石；8—钛钇矿；9—磷钇矿；10—斜长石。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

矿物的REE成分特点。再如图62所示，在不同的离子吸附型REE矿床中，从基岩→弱风化带→强风化带→残积带，REE具有不同的演化方向。在作这种图解时，一定要弄清楚所研究的岩套或岩体中REE呈"顺向"或"逆向"演化，而不能笼统地说，投点靠近顶角Σ(La～Nd)者为低级演化阶段，投点靠近Σ(Sm～Ho)与Σ(Er～Lu)之间者为高级演化阶段。因为在"逆向"演化时上述结论恰好应颠倒过来（参见第三章第一节）。

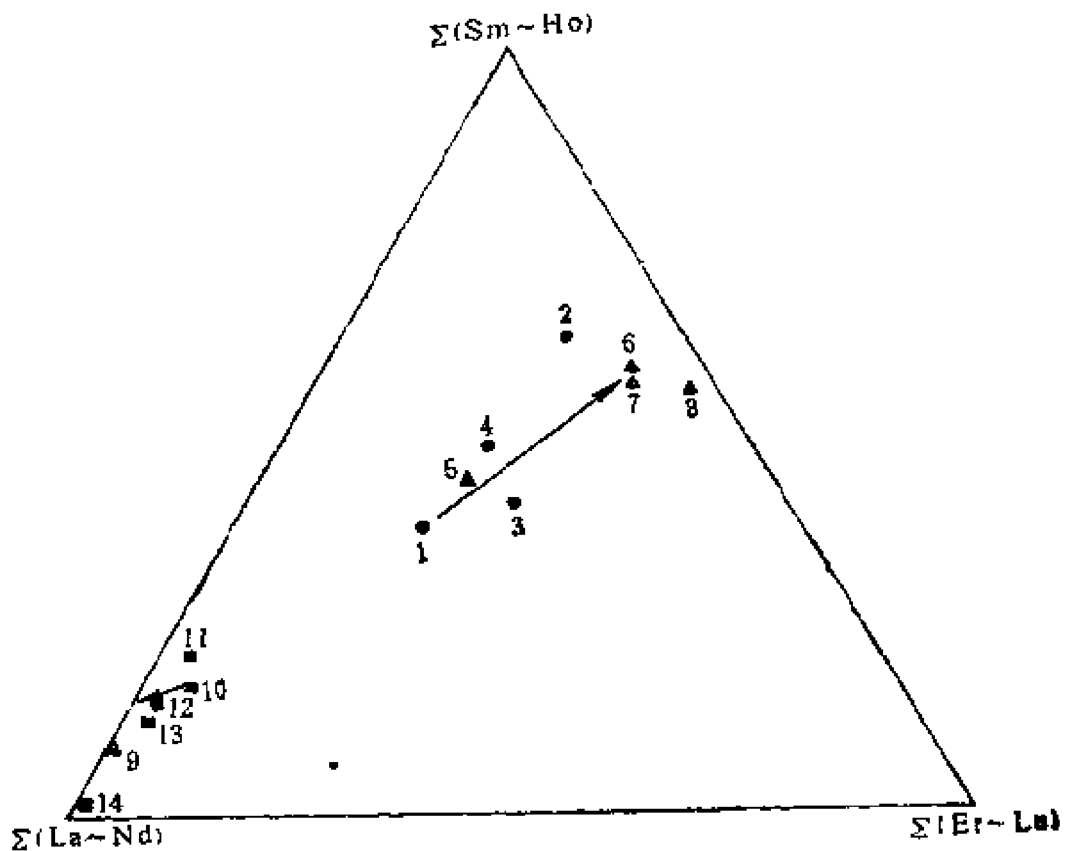


图62　701（1～9）与"H"（10～14）离子吸附型稀土矿床中稀土配分三角图解[36]

1—肉红色白云母花岗岩；2—弱风化—全风化带；3—强风化带；4—残积带；5—氟碳钙钇矿；6—磷钇矿；7—钛钇矿；8—磷钇矿；9—独居石；10—灰紫色凝灰熔岩；11—强风化带下部；12—强风化带中部；13—强风化带上部；14—残积带。箭头表示REE演化方向

（三）增田—科勒尔图解（球粒陨石标准化图解）

此图解法由A.增田（1962）与C.D.科勒尔（1963）提出，为

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

了消除稀土元素的奥多-哈金斯效应（即奇偶效应）而采用球粒陨石中稀土元素平均值为标准，将被研究的样品标准化后，来研究其稀土分布型式。由于球粒陨石已被认为是地球的原始物质，其中的稀土未发生分馏，因此以其为标准作图后能清楚地看出样品中稀土元素的分馏特征（图63）。这种图解一般是以被研究样品的稀土含量/球粒陨石稀土平均含量的比值为纵坐标，以La→Lu按原子序数排列为横坐标，也有按离子半径大小排列为横坐标的，这时Y则被排在Ho与Er之间。关于具体作图方法参见第六

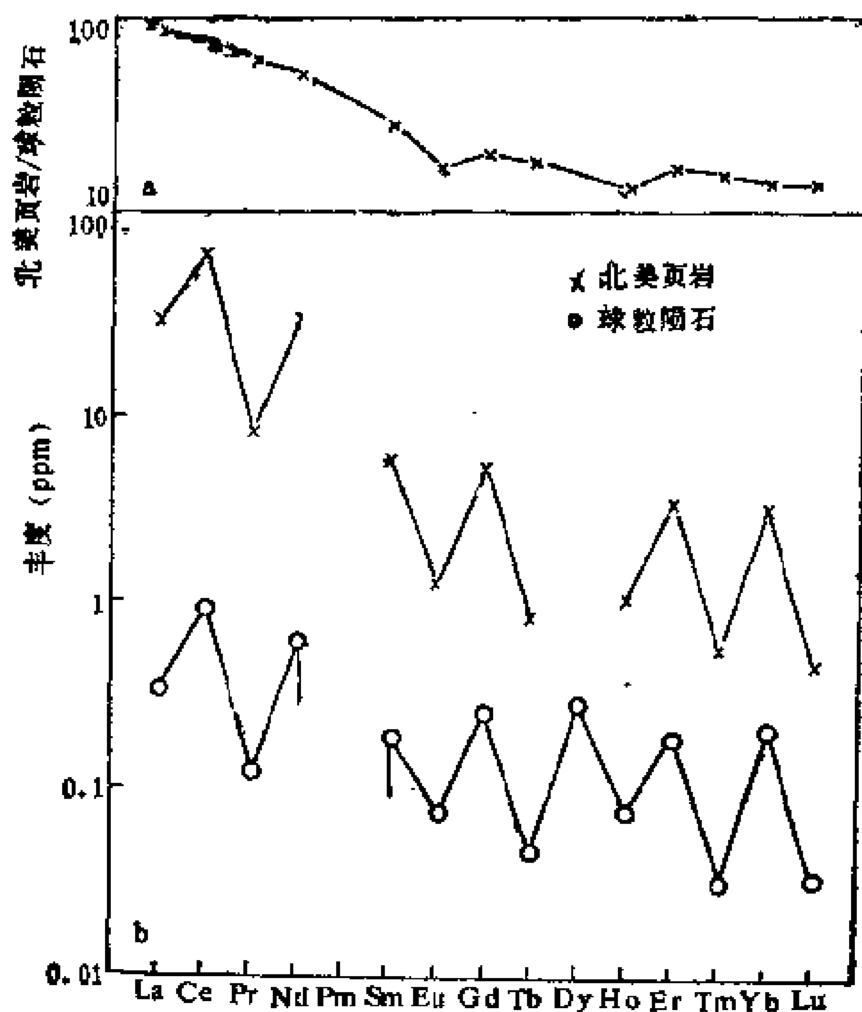


图63 a.北美页岩组合样的球粒陨石标准化稀土分布型式；b.北美页岩组合样（据哈斯金等，1968）与球粒陨石组合样（据瓦基塔等，1971）的实际丰度[2]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

章第一节。这类图解是目前进行稀土元素地球化学研究中运用最广的一种图解，也说明此类图解的作用较大。从众多的这类图解中可以看到，不同成因、不同类型或不同部位的地质体具有不同的稀土球粒陨石标准化分布型式（Pattern）。如日本三类玄武岩即具有不同的稀土型式，拉斑玄武岩与球粒陨石的稀土型式相似，经标准化后，拉斑玄武岩在图解上是一条（具微弱的负铈异常与负铕异常的）较为平直的线，碱性玄武岩富集了轻稀土，它在图解上是一条（具微弱的负铈异常的）左高右低的斜线，而高铝玄武岩则处于中间状态（见图64）。

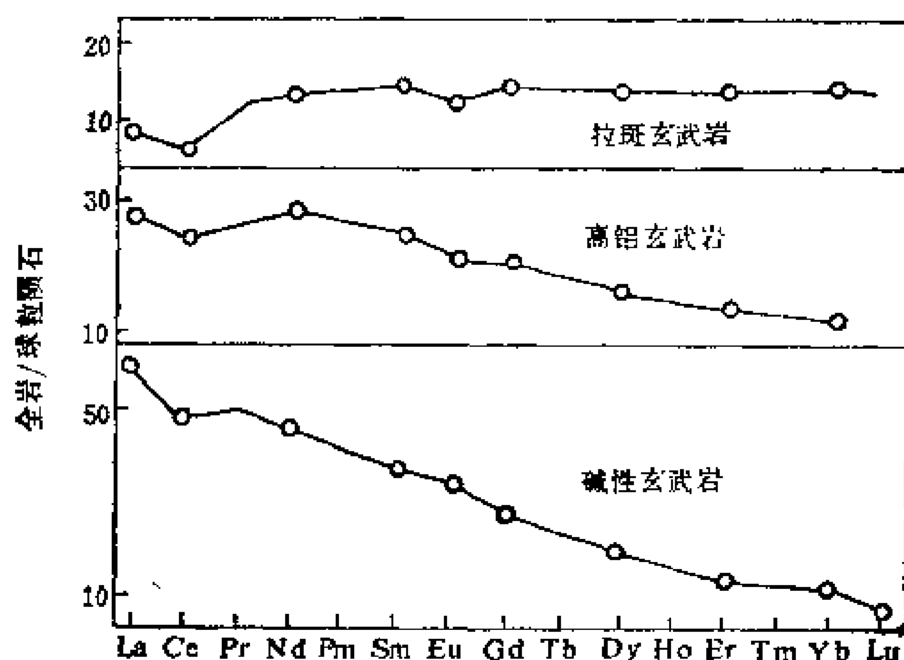


图64　日本三类玄武岩的稀土球粒陨石标准化分布型式（转引自袁忠信，1981）

又如不同成因的花岗岩也具有不同的稀土型式。属于花岗岩化成因的花岗岩，其REE型式呈左高右低的较平滑曲线，不具铕的异常；而地壳重熔成因的（S型）花岗岩则具有不同程度的负铕异常，在多数情况下，其曲线向右倾斜，但也有较平坦的或

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

向左倾斜的（图65）。在水-岩作用较强烈的稀有金属花岗岩

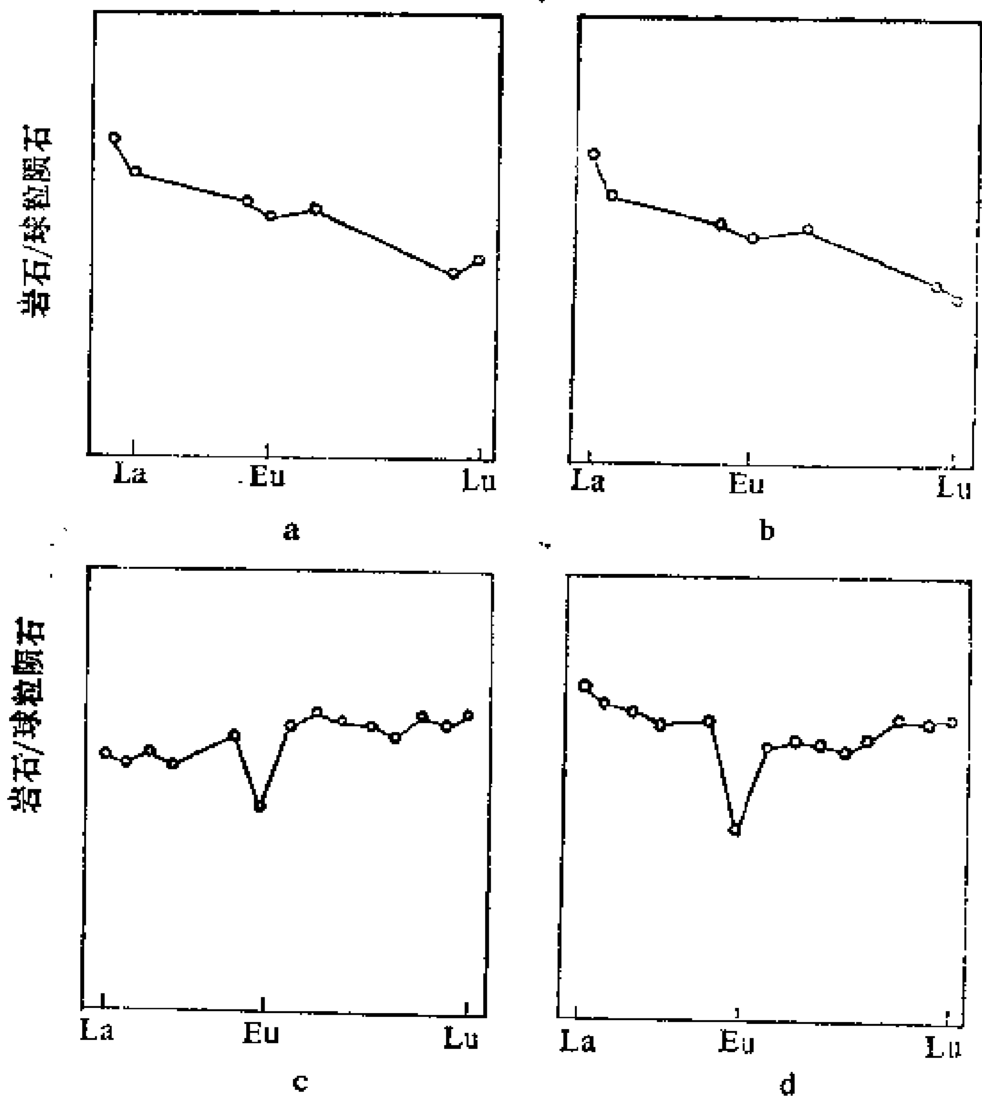


图65　不同成因花岗岩的稀土球粒陨石标准化分布型式（据中科院贵阳地化所，1979[6]）

1.花岗岩化成因的花岗岩，a.许村岩体；b.慈竹岩体；2.地壳重熔型（S型）花岗岩：c.701岩体；d.430岩体

中，还呈现REE"四分组"效应（或称"四重分布效应"）的REE型式[88]。同熔型（I型）花岗岩的REE型式与花岗岩化的类似，亦呈左高右低的光滑曲线，且无铕的异常（图66）。碱性

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

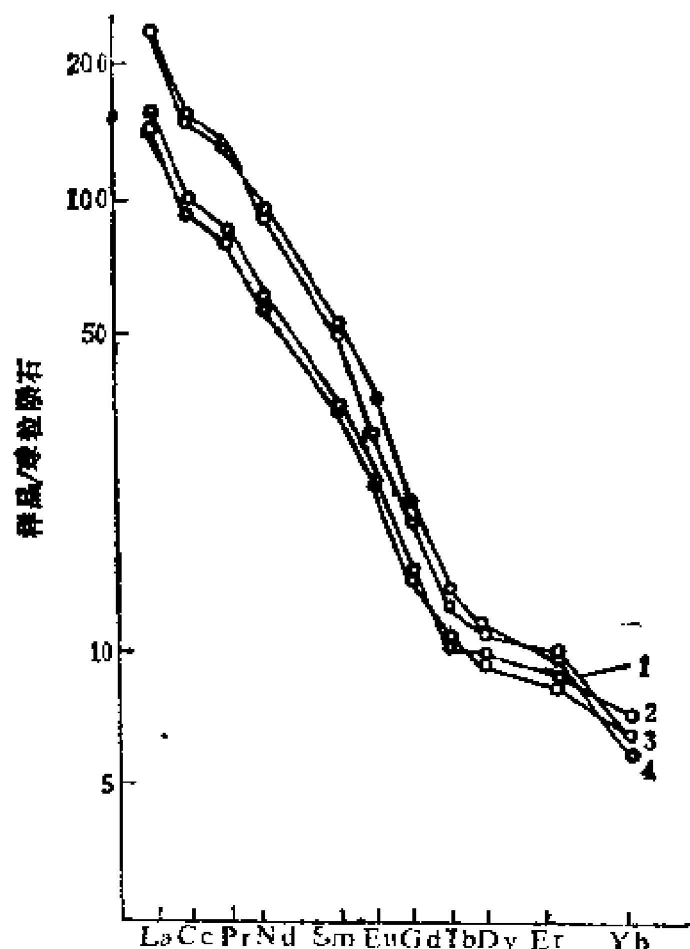


图66 湖北大冶铁矿区同熔型（Ⅰ型）花岗闪长岩至辉石闪长岩的球粒陨石标准化REE型式（据裴荣富等，1985[77]）

花岗岩（A型花岗岩）的REE型式具有两个特点：①经常呈左高右低的，并具有明显负铕异常的“V”字型曲线；②有时呈现REE“四分组”效应（图67、68）。以上特点反映了该类岩石起源于富集地幔，并经历了复杂的成岩历史，其中包括部分熔融、分离结晶以及（水-岩）交代作用等[89]。产于蛇绿岩套中的斜长花岗岩是目前公认的幔源型（M型）花岗岩，其REE型式呈较平坦的，但具有负铕异常或正铕异常的曲线（图69），这类岩石起源于亏损地幔，它与碱性花岗岩具有完全不同的成岩历史[85]。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

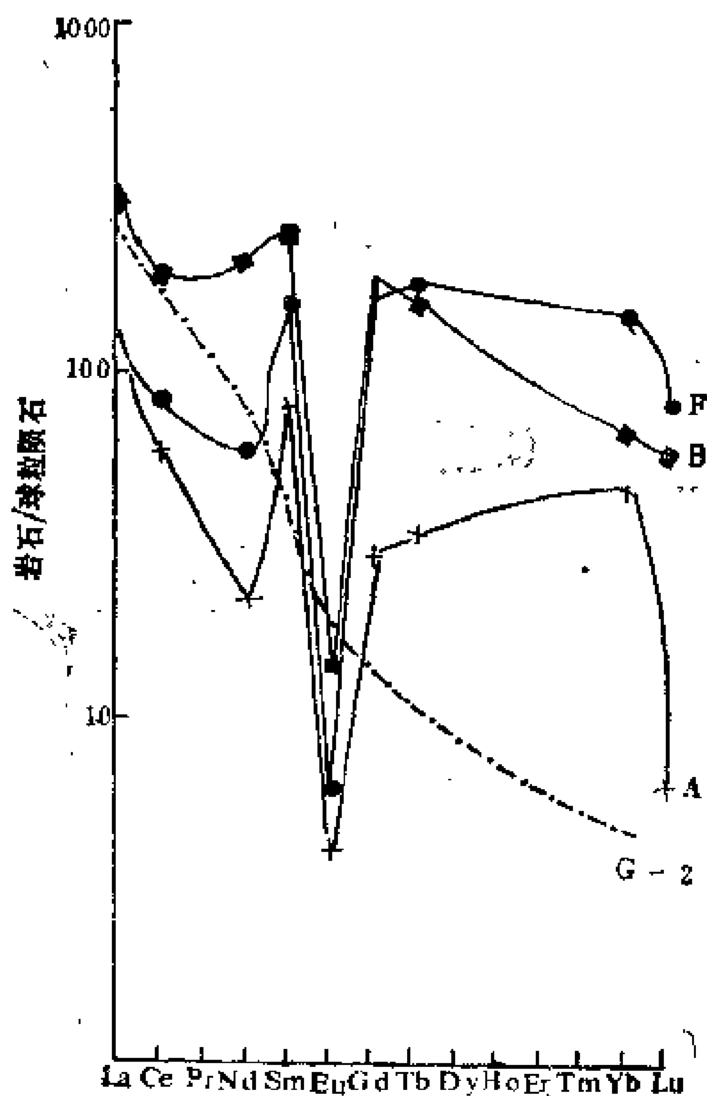


图67　尼日利亚钠闪石-钠铁闪石黑云母花岗岩的球粒陨石标准化REE型式（据P.鲍登等，1974）

A、B、F—阿姆尕岩体环状岩墙顶部带岩石；G-2—标准岩石样品

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

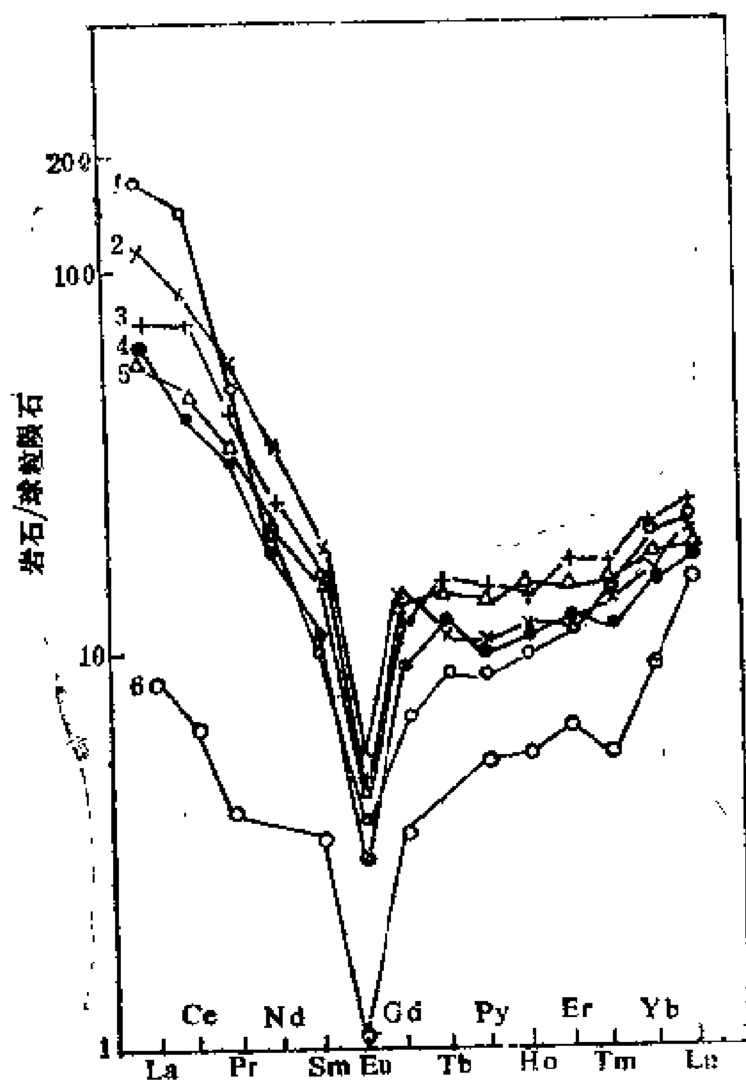


图68　福建魁岐晶洞碱性花岗岩（A型花岗岩）的球粒陨石标准化REE型式（据洪大卫，1985）

1～5—钠闪石晶洞碱性花岗岩；
6—钠长石化的钠闪石晶洞碱性花岗岩

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

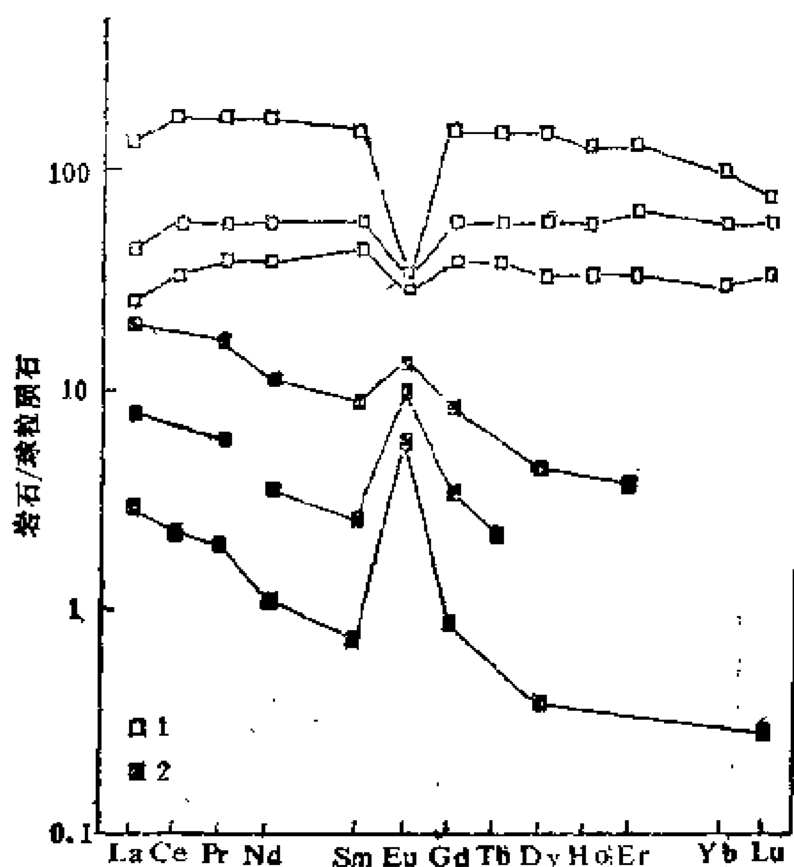


图69 幔源型（M型）花岗岩的球粒陨石标准化REE型式[85]
1—维斯纳司型斜长花岗岩；2—东卡姆岛型斜长花岗岩

三、稀土参数图解

这类图解很多，可用于探讨岩石的形成机理或成因分类等问题。分别叙述如下：

（一）La/Sm—La图解

阿利格里与明斯特（Allègre, Minster, 1978）曾阐述了运用图解法鉴别岩石成因过程的方法。此法的理论依据是将元素划分为亲岩浆元素（M元素）和超亲岩浆元素（H元素）。前者包括HREE、Zr、Hf等，而后者则包括La、Ce、Ta、Th等。

在分离结晶作用过程中，$C_l^M = C_{O,l}^M/f$，$C_l^H = C_{O,l}^H/f$，于是$C_l^H/C_l^M = C_{O,l}^H/C_{O,l}^M$ = 常数，故在C_l^H/C_l^M对C_l^H图解上，代表这一

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

系列熔岩的数据点就构成一条水平线。在平衡部分熔融的情况下，$C_I^H = C_{O,s}^H / F$，$C_I^M = C_{O,s}^M / (D_O^M + F)$，因此，在$C_I^H / C_I^M$对$C_I^H$图解上，数据点沿一条斜率为$D_O^M / C_{O,s}^M$的直线分布[42]。

根据以上原理，M.特勒依等运用希林的数据进一步制成了La/Sm对La的图解（图70），在此图上，可以把部分熔融与分离结晶作用区分开来。如该图所示，取自大洋中脊的样品主要落在部分熔融的趋势线上，而冰岛及其附近的样品则沿分离结晶的趋势线分布，这反映了上述岩石的不同成因。此图解用于基性岩

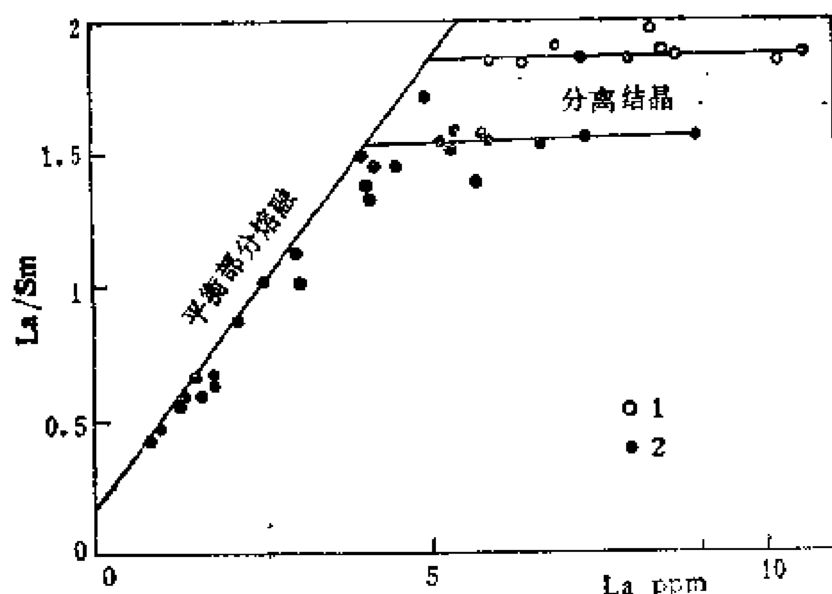


图70 La/Sm对La的图解（据M.特莉依等，1975[57]）

1—冰岛及其附近样品；2—雷克詹斯脊样品。

类是没有问题的，但对于花岗岩类能否应用则有不同的认识。因为在基性岩中无含REE的副矿物，而在花岗岩类中则常出现含REE的副矿物，如磷灰石、榍石、锆石等，甚至于出现REE的独立矿物，如褐帘石、独居石、磷钇矿等；另外，在基性岩中无挥发分，而在花岗岩类（尤其是岩浆分异晚期岩体）中常有挥发分（特别是氟）的聚集，后者的出现对REE分配系数有很大影响。因此在对花岗岩类制作La/Sm—La图解或进行定量模式计算时

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

都要充分考虑上述影响因素，并设法加以排除，否则所计算与图解得出的结论难以令人信服。当然，目前国内外对此都还在探索之中，尚无定论。朱振华（1987）认为，若岩浆结晶的副矿物总量<0.2%，且极富LREE的褐帘石<0.01%时，则La/Sm—La图解仍适用；而极富HREE的锆石及富REE的磷灰石、榍石等相对影响不大；若后一类副矿物含量>0.2%，应用时依然要谨慎[84]。

（二）La/Yb—REE图解

此图解以La/Yb为纵坐标，以稀土总量为横坐标作图，可用以区分角闪岩与各种沉积岩（见图71），或区分不同类型的玄武岩、花岗岩和碳酸岩（图72）。

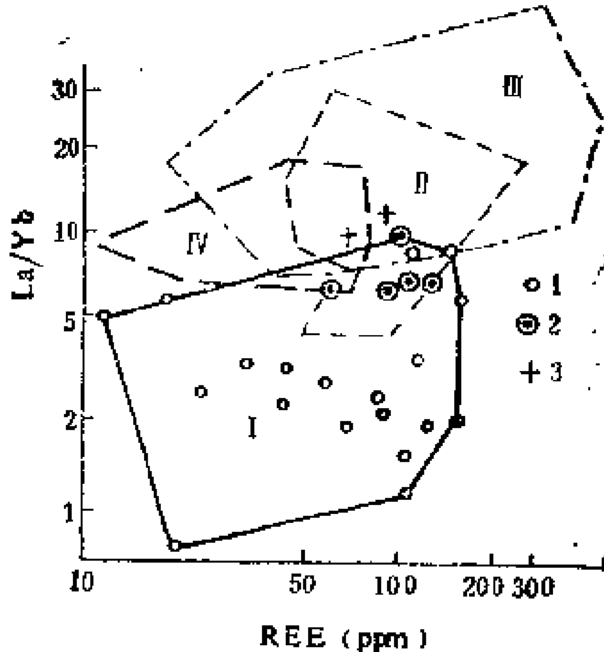


图71　地槽角闪岩和沉积岩的La/Yb—REE图解（据Ю.А.巴拉索夫1976[32]）

Ⅰ.角闪岩区；Ⅱ.砂质岩和杂砂岩区；Ⅲ.页岩和泥岩区；Ⅳ.碳酸盐类岩石区。1—不同成因类型的角闪岩；2—塔利亚组副角闪岩；3—前寒武纪杂砂岩

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

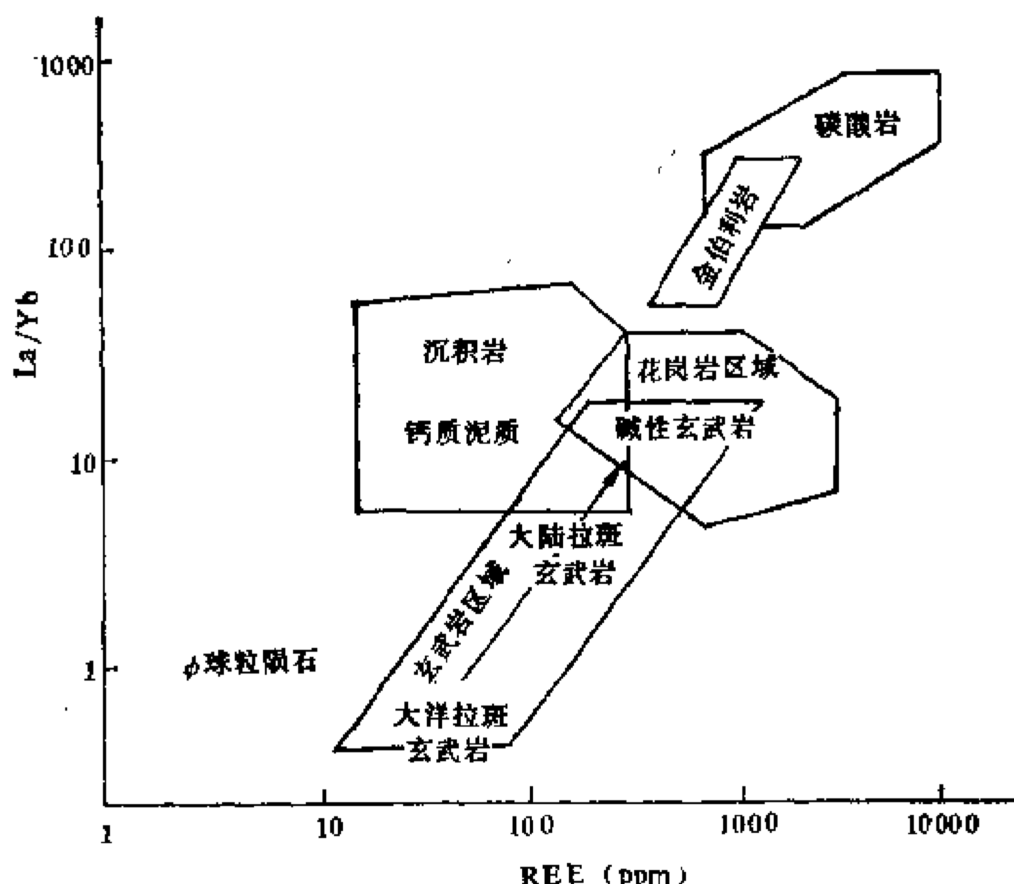


图72 地球岩石的La/Yb—REE图解（据C.J.阿利格里等，1974〔39〕）

（三）Yb/Ca—Yb/La图解

此图解可用于区别岩浆成因的碳酸岩与沉积成因的碳酸盐岩（图73）。作图方法是将碳酸盐类岩石或方解石、磷灰石中的Yb/Ca和Yb/La比值求出，然后将其投到Yb/Ca—Yb/La图解上，便可清楚地鉴别上述岩石或矿物为岩浆成因或沉积成因。

（四）ΣCe/ΣY—REE图解

此图解反映REE分馏程度与ΣREE之间的关系。如图74所示，该图以香花岭430岩体为例，可看出ΣCe/ΣY与ΣREE呈明显的负相关，即随着岩浆从早期向晚期演化，ΣREE急剧降低，而ΣCe/ΣY比值迅速增大。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

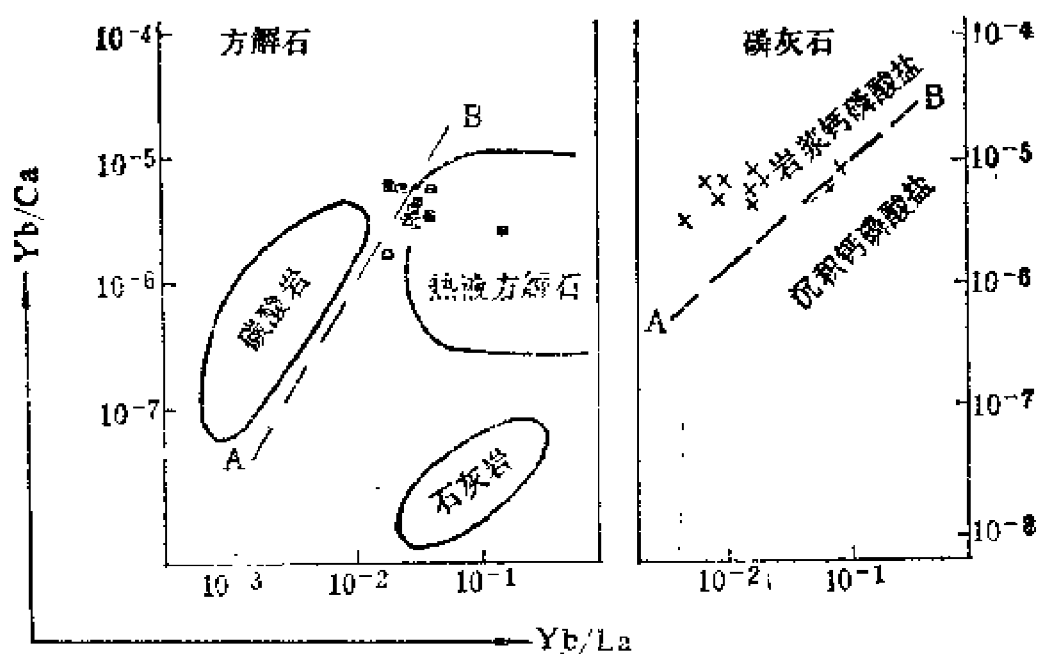


图73　碳酸盐类岩石中方解石与磷灰石的Yb/Ca—Yb/La图解
（据P.莫勒等，1980[40]）

AB线为区别岩浆成因碳酸岩与沉积石灰岩的界线

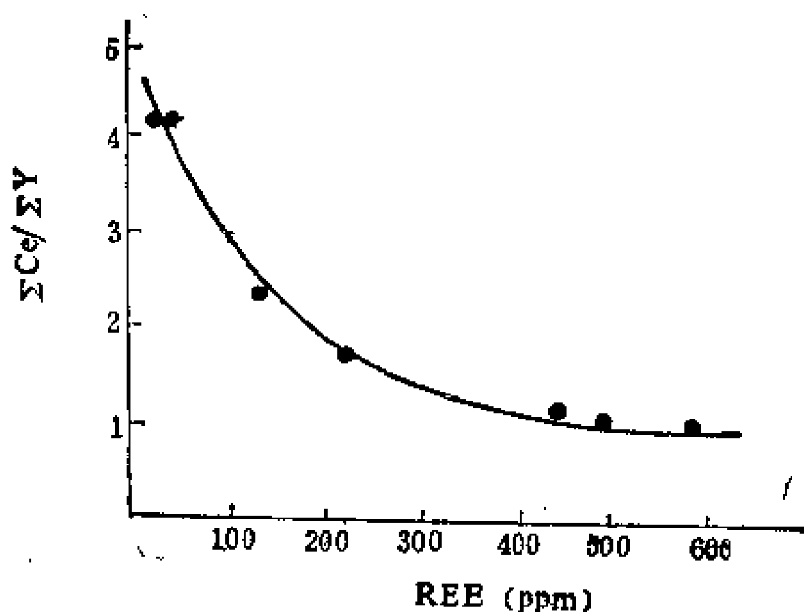


图74　香花岭430岩体的ΣCe/ΣY—ΣREE图解

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

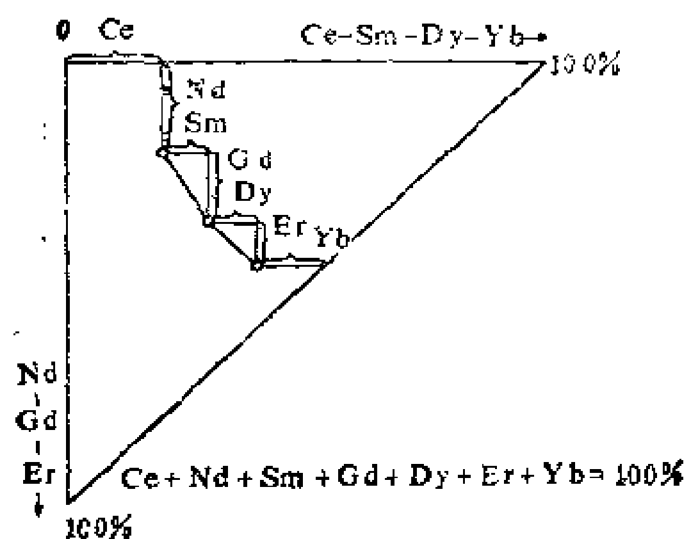


图75 REE七组份图解的制作原理（据Ю.А.巴拉索夫，1966[73]）

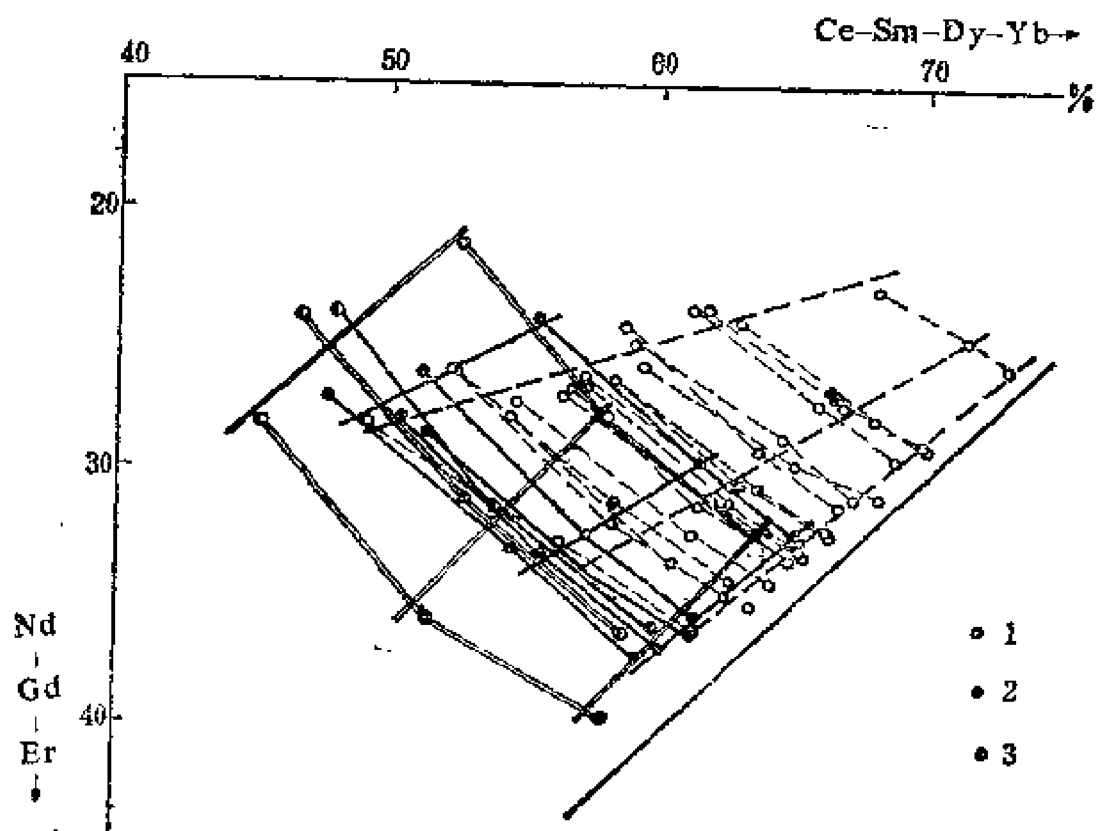


图76 俄罗斯地台沉积岩中REE组成的演化图解
（据Ю.А.巴拉索夫，1966[73]）

1—页岩；2—砂岩；3—碳酸盐岩

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

（五）（Nd→Gd→Er）—（Ce→Sm→Dy→Yb）图解

此图解又称七组分图解，它是基于偶数稀土元素与奇数稀土元素比例变化的相似而建立的。直角坐标的两个轴均选择了偶数元素，间隔均为三个元素。图解的作法是，首先将这七个偶数REE的含量加和，求出Ce…等每一个元素的百分含量（即Ce+Nd+Sm+Gd+Dy+Er+Yb=100%）。然后在横坐标上从0点取截距Ce，再平行纵坐标取截距Nd而得到一个投点，依此类推而得到其余两个投点，将这三个投点连结成一折线向量即表示某个样品中REE成分的特征（参见图75）。

此图解能清楚地表示岩石或矿物系列中的REE成分特征及其演化方向，如Ю.А.巴拉索夫用此图解有效地反映了俄罗斯地台沉积岩中REE组成的演化趋势（图76）及岛弧同源岩石系列

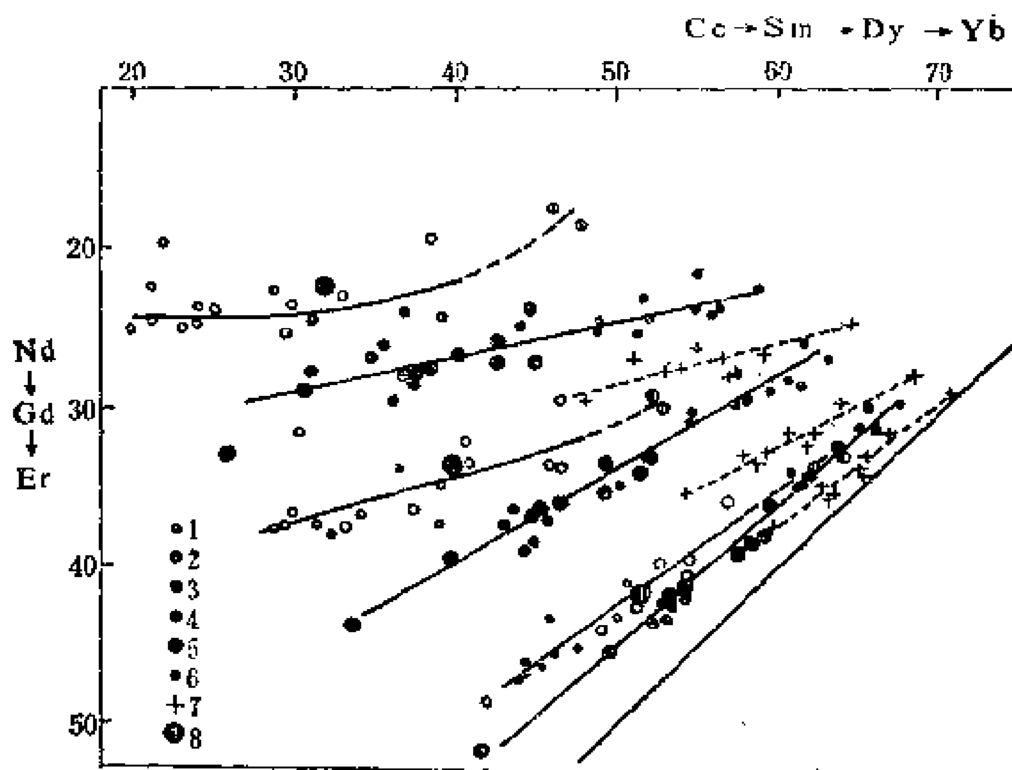


图77　三个岛弧同源岩石系列的三类补偿关系
（据Ю.А.巴拉索夫，1976[32]）

1—拉斑玄武岩；2—拉斑玄武岩组的安山岩和安山玄武岩；3—美国华盛顿州的英安岩；4—高铝玄武岩；5—安山岩；6—英安岩和流纹岩；7—碱性玄武岩、橄榄粗安岩、粗面安山岩；8—球粒陨石

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

的补偿关系（图77）。

（六）La/Nd—Σ（La+Ce+Pr）图解

此图解主要反映产自不同类型岩石的独居石内La/Nd比值的变化。弗莱谢尔（Fleischer,1965）根据各类岩石中200多个独居石样品的分析结果制成了此图（图78）。因此，根据独居石内的La/Nd比值以及Σ（La+Ce+Pr）含量的多少可以探讨其成因与共生组合。

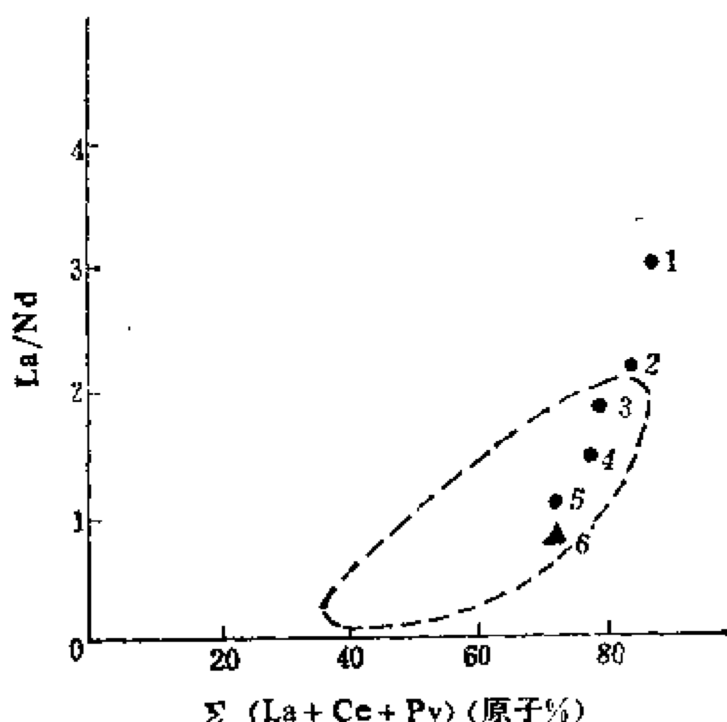


图78　不同成因与共生组合的独居石的La/Nd—Σ(La+Ce+Pr)图解（据弗莱谢尔,1965[11]）

1—碳酸岩；2—碱性岩；3—石英脉；4—花岗岩；5—花岗伟晶岩；6—含富钍独居石的花岗伟晶岩

（七）(Sm/Eu)$_{cn}$—Sm图解

此图解主要用于月球演化的研究。哈斯金等（1970）首先绘制了阿波罗-11样品的Sm/Eu—Sm线性图。H.瓦克塔用（Sm/Eu)$_{cn}$—Sm图解成功地解释了月球上各类岩石系同源岩浆结分异作用而生成（参见第二章第四节、图17）。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

（八） $(La/Sm)_N$—$(Sm)_N$图解

在本章第一节中曾经提到，$(La/Yb)_N$还是REE球粒陨石标准化图解中分布曲线的斜率，但REE分布型式并不都是一条直线，在很多情况下是一条以Eu为转折点的折线，而且$(La/Sm)_N$与$(Gd/Yb)_N$这两段曲线的斜率常有较大的差异，在这种情况下，$(La/Sm)_N$或$(Gd/Yb)_N$能更有效地用于对比各类岩石的LREE或HREE的分馏程度。江博明曾用$(La/Sm)_N$—$(Sm)_N$与$(Gd/Yb)_N$—$(Yb)_N$图解（图79、80）来研究澳大利亚太古代花岗片麻岩的成因，其与$(La/Yb)_N$—$(Yb)_N$图解是配套使用的。

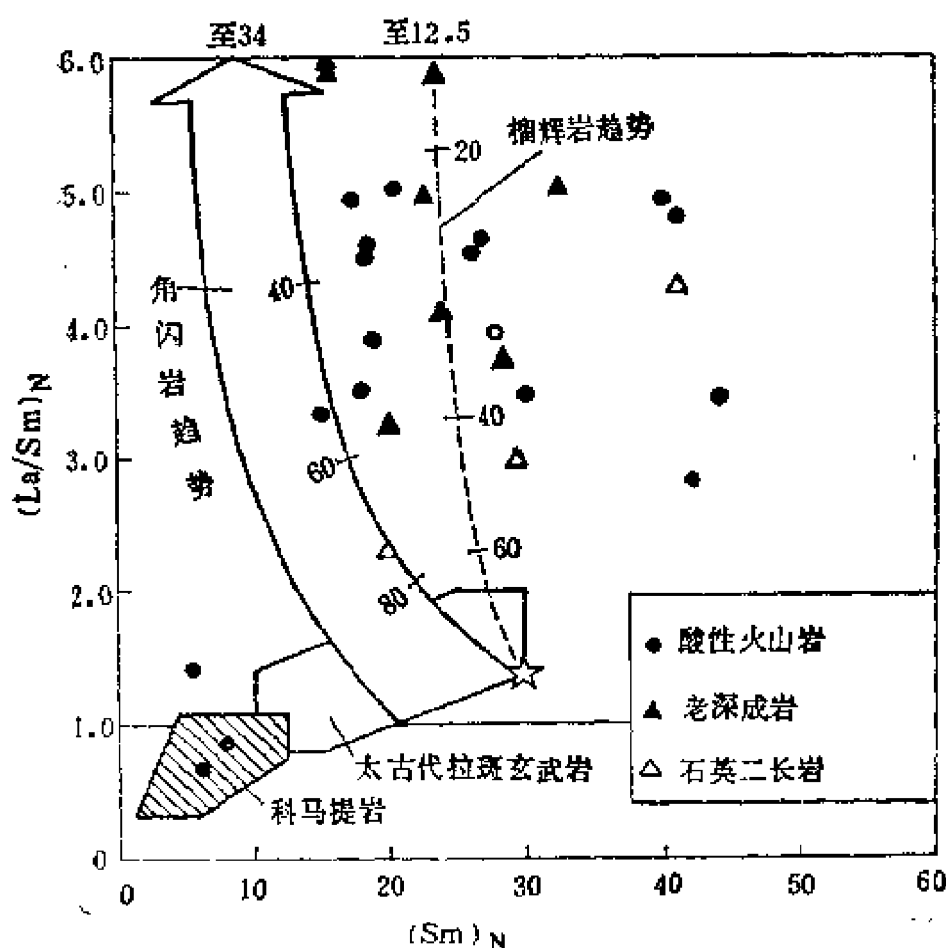


图79 $(La/Sm)_N$—$(Sm)_N$图解（据江博明，1981）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

从图79与80可看出LREE、MREE与HREE之间的关系，反映岩石中LREE相对发生富集，$(La/Sm)_N = 3\sim5$，而$(Gd/Yb)_N$常低于2.2。为了对比而表示出太古代科马提岩与拉斑玄武岩的位置。粗箭头表示与角闪岩残留体相平衡的部分熔融的演化趋势，箭头上方所指的数值为极限值。

（九） $(Gd/Yb)_N$—$(Yb)_N$图解

由图80可见，用角闪岩部分熔融模式与HREE的数据相吻合。而榴辉岩模式则不可能，因所有的模式将限制LREE（20～40%的熔融，图79），并能得到大于6.0的$(Gd/Yb)_N$和大于65的$(La/Yb)_N$，但是我们见到的$(Gd/Yb)_N$小于3.0（图80），$(La/Yb)_N$多低于50（图81）。

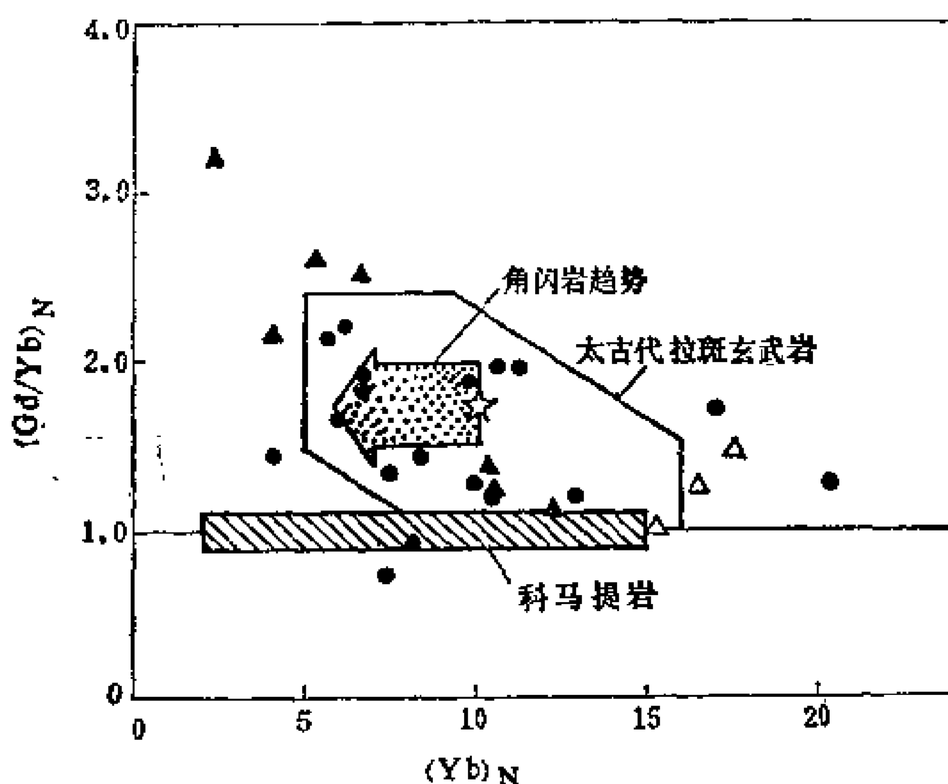


图80 $(Gd/Yb)_N$—$(Yb)_N$图解（据江博明，1981）

（十） $(La/Yb)_N$—$(Yb)_N$图解

此图解被用于岩石成因的研究。如江博明用它论证了澳大利亚太古代富钠的花岗片麻岩不是来自上地幔，而是玄武岩地壳重

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

熔的产物（见图81）。图中横坐标 $(Yb)_N=2\sim5$ 为上地幔区，8～16为大洋中脊区，并且表示出大陆壳的位置。虚线表示具有不同矿物组成的源区物质经部分熔融产生熔体的组成趋势，箭头表示在零熔融（F＝0）时，$(La/Yb)_N$ 富集和 $(Yb)_N$ 亏损的极限值。图中三角点和圆点表示在世界不同地区太古代克拉通内花岗片麻岩的 $(La/Yb)_N$ 和 $(Yb)_N$ 的实测值。由图可见，直接由上地幔经部分熔融产生花岗岩的可能性很小，实际花岗岩的 $(La/Yb)_N$、$(Yb)_N$ 值都处在地幔部分熔融产生熔体的趋势线的右边。由具平坦型REE型式（REE丰度为球粒陨石的几倍左右）的角闪岩经部分熔融产生花岗岩的可能性也被排除了，因为产生熔体的 $(La/Yb)_N$ 值最大也仅达到10，而此比值低于花岗岩的

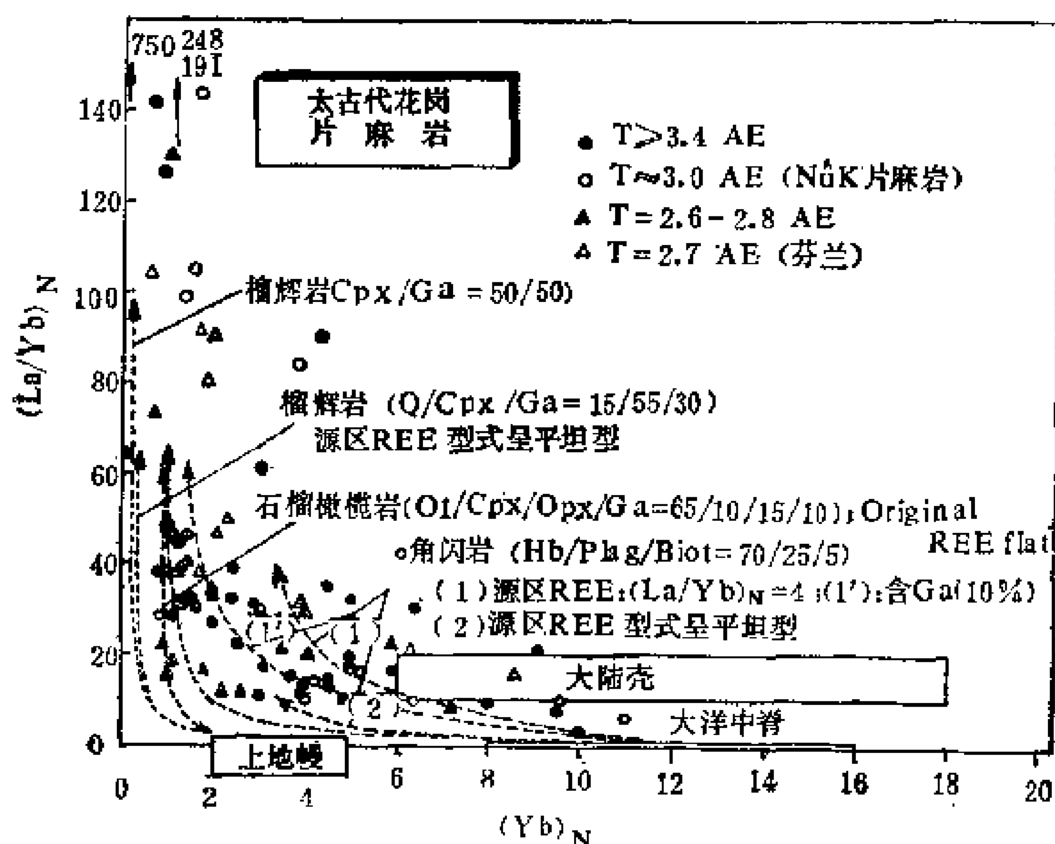


图81　澳大利亚太古代花岗片麻岩的 $(La/Yb)_N$—$(Yb)_N$ 图解
（据江博明，1981）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

实际比值。最可能的机制是具有LREE富集的角闪岩的部分熔融。例如，最初具有 $(La/Yb)_N=4$的角闪岩经部分熔融，熔体的最大 $(La/Yb)_N\approx40$；若残留体内含有10%的石榴石，则熔体最大 $(La/Yb)_N$可达60。由其部分熔融产生熔体的组成趋势线正好通过图中所示的大多数花岗岩投点之间。因此，可以得出结论：虽然太古代花岗岩的Sr^{87}/Sr^{86}初始比值与地幔的类似，∈Nd

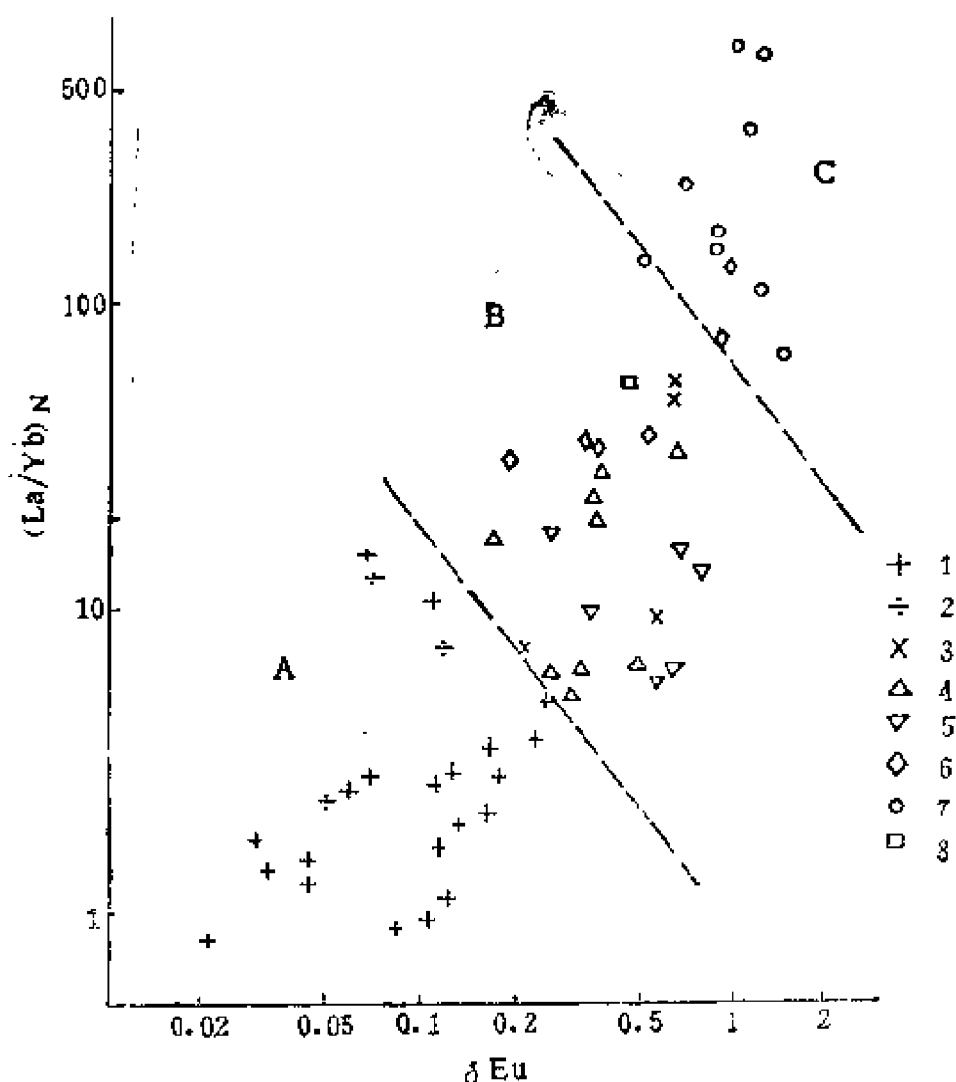


图82 产在不同岩石中的磷灰石的 $(La/Yb)_N$—δEu图解
（据王中刚等，1985）

A—酸性岩区；B—中性、基性、碱性岩区；C—碳酸岩区。1—花岗岩；2—花岗伟晶岩；3—花岗闪长岩；4—闪长岩；5—辉长岩；6—碱性岩；7—碳酸岩；8—金伯利岩

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

也接近于0，但REE模拟计算指出，直接由上地幔经部分熔融产生此种富钠花岗岩的可能性很小，它的源区可能是LREE相对富集的玄武质成分的角闪岩或榴辉岩。由于在其形成后不久便发生部分熔融而形成花岗岩浆，故在锶的初始比值上看不出变化。

（十一） $(La/Yb)_N$—δEu图解

王中刚、张凤祥（1985）曾用 $(La/Yb)_N$及 δEu 两个参数作图，发现具不同产状和成因的磷灰石，在图上有不同的分布区。碱性岩和碳酸岩中的磷灰石具有最大的 $(La/Yb)_N$及δEu值，而花岗岩中的磷灰石的上述两值最小，基性岩及中性岩中的磷灰石则居于二者之间。这对于判别沉积岩或低级变质岩中磷灰石的物质来源有指示意义（参见图82）。

（十二） $(Yb)_N$—$(Ce)_N$图解

R.S.索恩普等运用此图解讨论北智利安第斯安山岩的成因。他们认为该区安山岩是由100～170公里深处的榴辉岩经部分熔融产生玄武质岩浆的分离结晶作用所形成。在$(Yb)_N$—$(Ce)_N$图解中（见图83），表示了平衡部分熔融的两种限制情况，假定

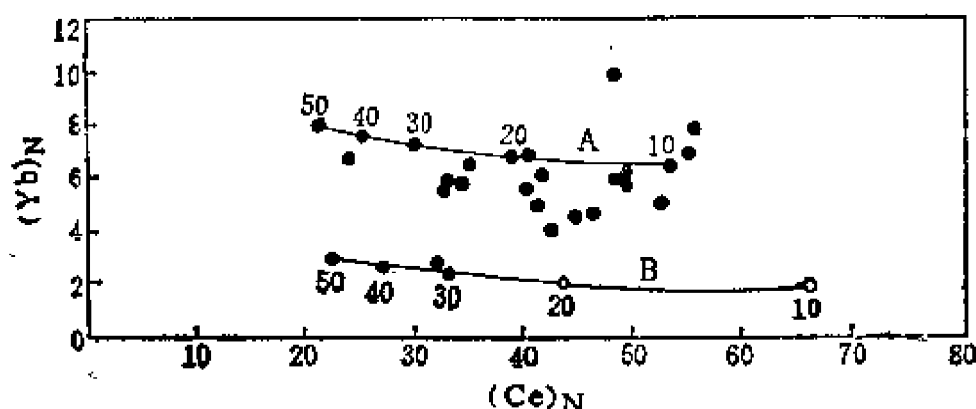


图83　北智利安山岩的 $(Yb)_N$ — $(Ce)_N$ 图解

图中实线A和B表示由双矿物榴辉岩平衡部分熔融而衍生的熔体中的 $(Yb)_N$和 $(Ce)_N$浓度。数字表示部分熔融的程度

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

残留体是由等量的石榴石和单斜辉石（模式B）和石榴石10%和单斜辉石90%（模式A）组成。两种模式均显示出，随着部分熔融程度的增加，$(Ce)_N$浓度呈明显降低，而$(Yb)_N$的浓度则稍有增长。安山岩的$(Ce)_N$和$(Yb)_N$值（图中用黑圆点表示者）大多位于实线A和B之间，并呈平行这些线条展布的趋势。因此，通过具洋底拉斑玄武岩成分的，不大均匀的榴辉岩和石榴石单斜辉石岩组合，经不同程度的平衡部分熔融能够产生安山岩所具有的REE型式。

（十三）Y—Ce—La图解

此图解由张绍立等制成[76]。他们通过对各地花岗岩类岩石中磷灰石内REE组成的研究，发现磷灰石不只是归属一种类型

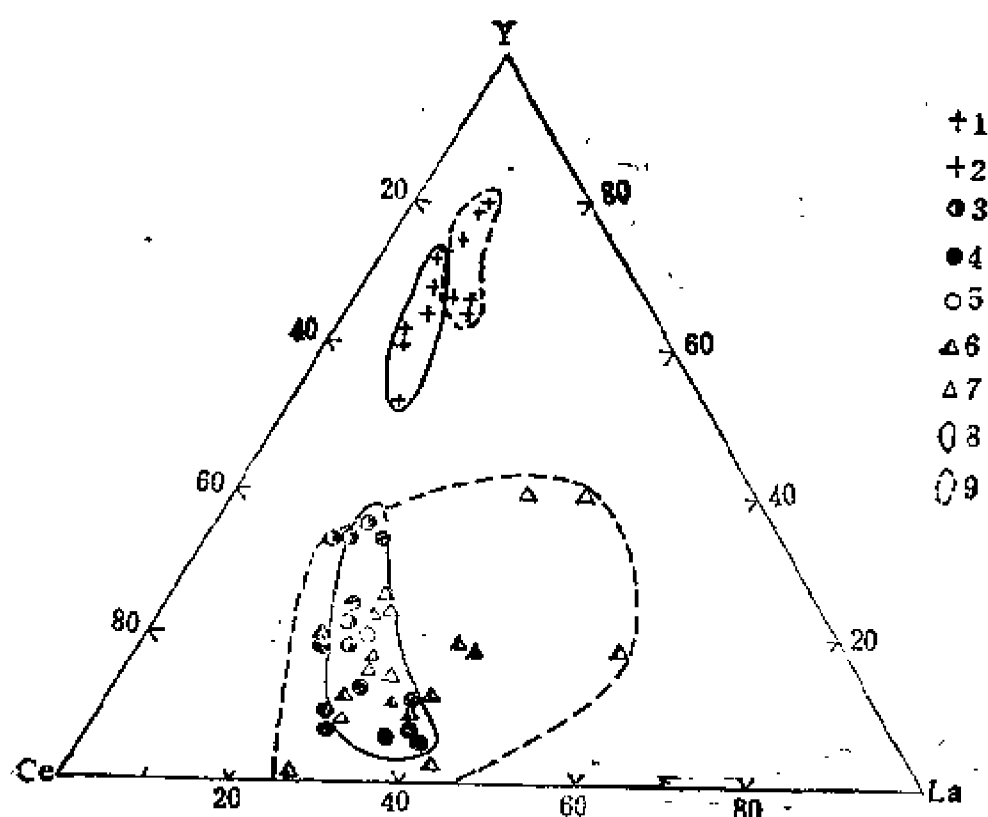


图84　磷灰石中Y—Ce—La三角图解（据张绍立等，1985[76]）

1—南岭系列花岗岩中的磷灰石；2—西藏告乌白云母花岗岩中的磷灰石；3—扬子系列花岗岩中的磷灰石；4—扬子系列花岗闪长岩中的磷灰石；5—西藏曲水花岗闪长岩中的磷灰石；6—中-基性岩中的磷灰石；7—正长岩中的磷灰石；8—定量分析区域；9—光谱半定量分析区域

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

—铈族强选择配分型，还可分为富ΣCe（$\Sigma Ce/\Sigma Y>1$）和富ΣY（$\Sigma Ce/\Sigma Y<1$）两种类型。前者的存在意味着扬子系列花岗岩中Fe、Cu（Au）、Mo（W）等形成玢岩型、斑岩型与矽卡岩型矿床的可能；而后者则指示着南岭系列花岗岩中REE、Nb、Ta、W、Sn等矿床的可能存在。因此，磷灰石的REE组成特征是成矿预测的标志之一。另外，还通过对磷灰石中Y、Ce、La三种元素的定量分析和光谱半定量分析结果的比较，发现用光谱半定量分析数据同样可以有效地判别两个系列的花岗岩（图84），从而对一些分析条件较差的单位在进行有关的研究工作时提供方便。Y—Ce—La三角图解的作法是，先将Y、Ce、La的分析值加和（即令$Y+Ce+La=100\%$），分别求出每一种元素的百分含量，然后投点作图。

（十四）δEu—REE图解

此图解可用来鉴别成岩物质的不同来源（见图85）。

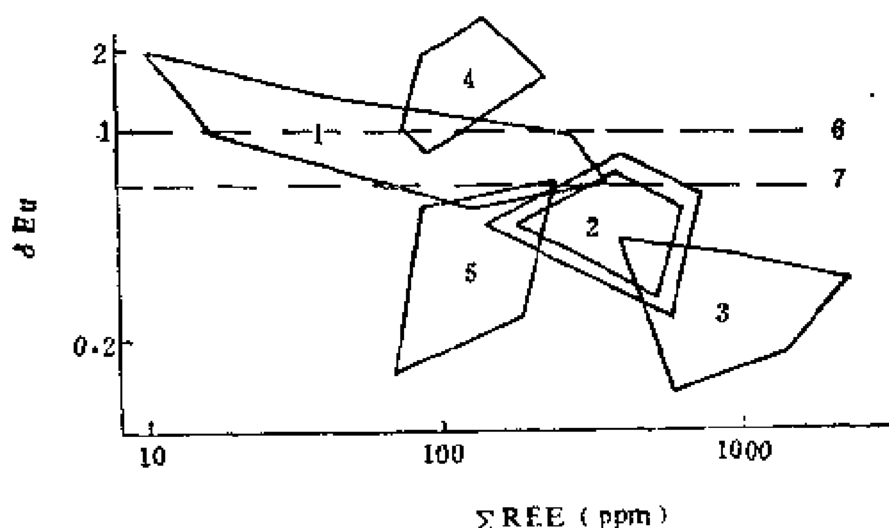


图85　铕在花岗岩类与片麻岩类中的分布（据赵振华，1982）

1—花岗岩类的基性变种（英云闪长岩、闪长岩、花岗闪长岩、石英二长岩等）；2—花岗岩；3—碱性花岗岩；4—片麻岩类的基性变种（由闪长岩与花岗闪长岩组成）；5—片麻岩类的酸性变种（由花岗岩组成）；6—地幔和地壳的相对铕含量；7—现代沉积（P_2—N）的相对铕含量

（十五）δEu—Di图解

此图解用来说明负铕异常与花岗岩分异程度间的关系，即分

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

异程度愈高，负铕异常愈强。图86是以西藏花岗岩为例说明这种关系。

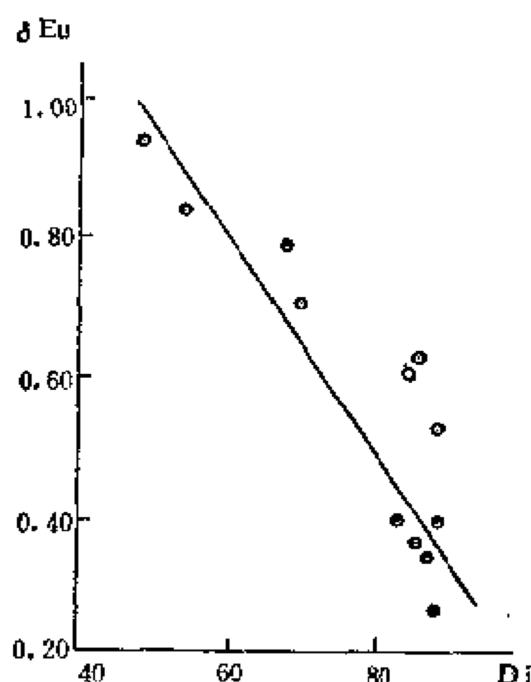


图86　西藏花岗岩中负铕异常（δEu）与分异指数（Di）的关系
（据赵振华等，1981）

（十六）Tb/Ca—Tb/La图解

P.缪勒等根据对150个萤石样品的研究，发现用Tb/Ca—Tb/La两个参数可以将萤石划分为伟晶岩（气成）的、热液的及沉积的三个不同的成因组，并据此投绘成Tb/Ca—Tb/La图解（图87）。从另一种Tb/Ca—Tb/La图解上还可看出稀土分馏随矿化作用不断增强的趋势，即早期结晶阶段的样品投点位于分馏曲线的中下部，而晚阶段矿化样品的投点则位于分馏曲线的上端。从实用观点说，这一解释在萤石的勘查中具有指导意义[90]。

以上论述了各种有代表性的REE参数和REE图解，当然，还可以列出一些。在应用时切忌千篇一律、机械套用，而应根据不同的研究目的，选用那些针对性强的参数与图解，或者另创造一些参数与图解来论证各种地质-地球化学作用的规律性。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

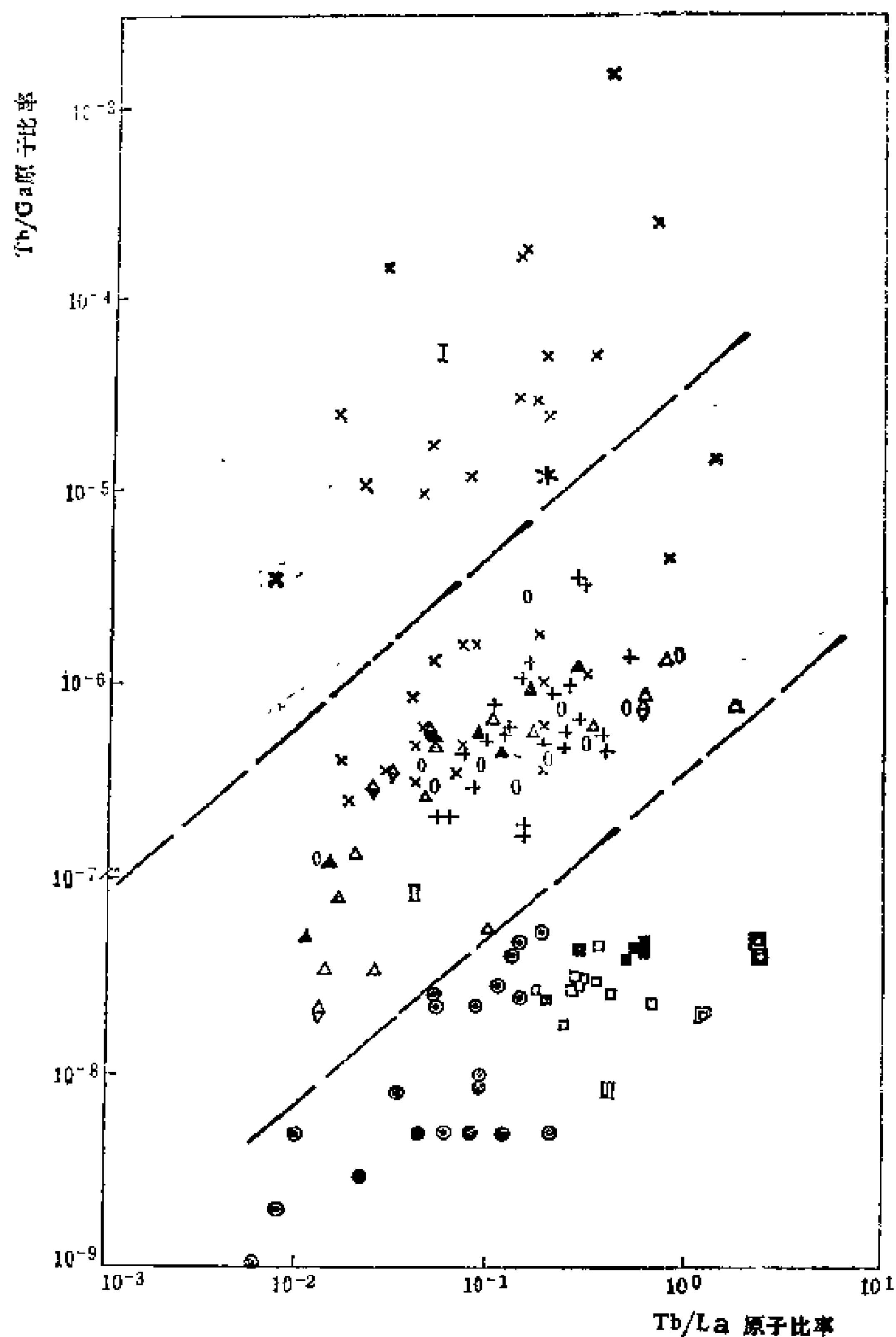


图87　不同成因组萤石中的Tb/Ca—Tb/La图解
(据P.缪勒等，1976)

I—伟晶岩(气成)的；II—热液的；III—沉积的。图中不同符号代表萤石矿床的不同地点或产状(略)

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

附录1　各种稀土与钪产品的价格表

矿种	产品名称	品种与规格	国际市场价格	
			美元/吨	折合人民币（元）
稀土	独居石精矿	$RE_2O_3+ThO_2$ 60%	411～469	1315～1501
	氟碳铈矿精矿	RE_2O_3 70%	2204	7053
	磷钇矿精矿	Y_2O_3 25%	6600	21120
	铈精矿	CeO_2 65%	2750	8800
	镧精矿	La_2O_3 75%	1980	6336
	混合稀土氧化物	RE_2O_3>99%	9000	28800
	混合稀土氯化物	RE_2O_3 46%	1320	4224
	混合稀土氟化物	RE_2O_3>99.9%	2750	8800
	混合稀土金属	RE　99.8%	11685	37392
	打火石	9600粒/公斤	10000	32000
	氧化镧	La_2O_3 99.9%	14300	45760
	氧化铈	CeO_2 99.9%	15950～19250	51040～61600
	氧化镨	Pr_6O_{11} 99.9%	38000	121600
	氧化钕	Nd_2O_3 99.9%	72753	232810
	氧化钐	Sm_2O_3 99.9%	77161	246915

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

矿种	产品名称	品级与规格	国际市场价格	
			美元/吨	折合人民币（元）
稀土	氧化铕	Eu_2O_3 99.99%	1433010	4585632
	氧化钆	Gd_2O_3 99.9%	121255	388016
	氧化铽	Tb_4O_7 99.9%	1140000	3648000
	氧化镝	Dy_2O_3 99.9%	158000	505600
	氧化钬	Ho_2O_3 99.9%	396000	1267200
	氧化铒	Er_2O_3 99.9%	162000	518400
	氧化铥	Tm_2O_3 99.9%	2961000	9475200
	氧化镱	Yb_2O_3 99.9%	296100	947520
	氧化镥	Lu_2O_3 99.9%	5060000	16192000
	氧化钇	Y_2O_3 99.99%	92595	296304
	金属镧	La 99.9%	55115～66138	176368～211642
	金属铈	Ce 99.9%	48501～66138	155203～211642
	金属镨	Pr 99.9%	132276～154323	423283～493834
	金属钕	Nd 99.9%	210000	672000
	金属钐	Sm 99.9%	132276～154323	423283～493834
	金属铕	Eu 99.9%	7040000	22528000

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续附录表1

矿种	产品名称	品级与规格	国际市场价格	
			美元/吨	折合人民币（元）
稀土	金属钆	Gd 99.9%	430000	1376000
	金属铽	Tb 99.9%	1540000	4928000
	金属镝	Dy 99.9%	308000	985600
	金属钬	Ho 99.9%	627000	2006400
	金属铒	Er 99.9%	682000	2182400
	金属铥	Tm 99.9%	6173000	19753600
	金属镱	Yb 99.9%	990700	3170240
	金属镥	Lu 99.9%	22549000	72156800
	金属钇	Y 99.9%	330000	1056000
	镧粉		375000	1200000
	铈粉		575000	1840000
	镨粉		650000	2080000
	钕粉		590000	1888000
	钐粉		575000	1840000
	钆粉		850000	2720000
	钇粉		750000	2400000
钪	氧化钪	Sc_2O_3 99%	2800000	8960000
	金属钪	Sc	8000000～15000000	25600000～48000000

注：此表采用1984～1986年国际市场价格，美元与人民币的折算比率为1：3.2。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

附录 2　各种稀有金属与其氧化物含量的换算系数表

氧　化　物	金　属	换算系数	稀有元素	氧化物的分子量
Li_2O	Li	2.1526	Li_2O	29.881
Rb_2O	Rb	1.0936	Rb_2O	186.935
Cs_2O	Cs	1.0602	Cs_2O	281.809
BeO	Be	2.7753	BeO	25.011
Nb_2O_5	Nb	1.4306	Nb_2O_5	265.807
Ta_2O_5	Ta	1.2210	Ta_2O_5	441.891
ZrO_2	Zr	1.3508	ZrO_2	123.218
HfO_2	Hf	1.1793	HfO_2	210.488
La_2O_3	La	1.1728	La_2O_3	325.809
CeO_2	Ce	1.2284	CeO_2	172.118
Pr_6O_{11}	Pr	1.2082	Pr_6O_{11}	1021.437
Nd_2O_3	Nd	1.1664	Nd_2O_3	336.477
Sm_2O_3	Sm	1.1596	Sm_2O_3	348.697
Eu_2O_3	Eu	1.1579	Eu_2O_3	351.917
Gd_2O_3	Gd	1.1526	Gd_2O_3	262.497

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

氧化物	金属	换算系数	稀有元素	氧化物的分子量
Tb_4O_7	Tb	1.1762	Tb_4O_7	747.693
Dy_2O_3	Dy	1.1477	Dy_2O_3	372.997
Ho_2O_3	Ho	1.1455	Ho_2O_3	377.857
Er_2O_3	Er	1.1436	Er_2O_3	382.517
Tm_2O_3	Tm	1.1421	Tm_2O_3	385.865
Yb_2O_3	Yb	1.1387	Yb_2O_3	394.077
Lu_2O_3	Lu	1.1372	Lu_2O_3	397.937
Y_2O_3	Y	1.2699	Y_2O_3	225.809
Ga_2O_3	Ga	1.3442	Ga_2O_3	187.437
GeO_2	Ge	1.4408	GeO_2	104.588
Sc_2O_3	Sc	1.5338	Sc_2O_3	137.909
U_3O_8	U	1.1792	U_3O_8	842.079
UO_2	U	1.1344	ThO_2	264.036
UO_3	U	1.2016	(以下为普通元素)	
ThO_2	Th	1.1379	SiO_2	60.08
(以下为普通元素)			TiO_2	79.90
SrO	Sr	1.1826	Al_2O_3	101.96

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

续附录表2

氧化物	金属	换算系数	稀有元素	氧化物的分子量
BaO	Ba	1.1165	Fe_2O_3	159.69
As_2O_5	As	1.5339	FeO	71.85
V_2O_5	V	1.7852	MnO	70.94
TiO_2	Ti	1.6680	MgO	40.30
Fe_2O_3	Fe	1.4297	CaO	56.08
FeO	Fe	1.2866	Na_2O	61.98
Na_2O	Na	1.3480	K_2O	94.20
K_2O	K	1.2047	H_2O	18.01
P_2O_5	P	2.2913	P_2O_5	141.94
SnO_2	Sn	1.2696	CO_2	44.01
WO_3	W	1.2611	SrO	103.619
			BaO	153.329
			As_2O_5	229.839
			V_2O_5	181.879
			F	18.998
			SO_3	80.058

注：样品中某元素的氧化物含量÷换算系数＝该元素的金属含量

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

参 考 文 献

〔1〕陈德潜，稀有元素地质概论，地质出版社，1982。

〔2〕Henderson, P. *et al.*, Rare Earth Element Geochemistry, 1984.

〔3〕刘英俊等，元素地球化学，科学出版社，1984。

〔4〕Коган, Б.И., Редкие Металлы, 1978.

〔5〕Семенов, Е.И., Минералогия Редких Земель Изд.АНСССР, 1963.

〔6〕中国科学院贵阳地球化学研究所，华南花岗岩类的地球化学，科学出版社，1979。

〔7〕Robert, C. Weast. Ph.D, Handbook of Chemistry and Physics, 58th Ed., 1977～1978.

〔8〕E.阿列克谢耶夫，稀土元素的原子结构、化学和晶体化学性质的地球化学意义，地质地球化学，9(1978)。

〔9〕Shannon, R.D., *Acta Crystallogr.*, Sect.A(1976), №32, 751.

〔10〕郭承基，稀土矿物化学，中国工业出版社，1963.

〔11〕Handbook of Geochemistry, Vol.Ⅱ/2, 39, 57-71-C-1-C-7, 1970.

〔12〕Cameron, A.G.W., *Space Sci.Rev.*(1973), №15.

〔13〕中国科学院地化所稀土组，地质地球化学（1978），№9。

〔14〕黎彤，地球化学（1976），№3。

〔15〕Ронов, А.Б.идр., Геохимия (1972), №12.

〔16〕中国科学院贵阳地球化学研究所，简明地球化学手册，科学出版社，1977。

〔17〕Frey, F.A.*et al.*, *Journal Geophysical Research*, 73 (1968), №18。

〔18〕Emmermann, R.*et al.*, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 52 (1975), №4。

〔19〕王贤觉等，国际交流地质学术论文集2，地质出版社，1980。

〔20〕杨岳清等，中国地质科学院院报，矿床地质研究所分刊，2（1981），No.1。

〔21〕Бурков, В.В.идр., докл Анссср, 177 (1967), №3。

〔22〕Duddy, L.R., *Chemical Geology*, 30 (1980), №4.

〔23〕Muecke, G.K. *et al.*, *Phys. Chem.Earth*, 11 (1979).

〔24〕陈德潜，岩石矿物及测试，3（1984），№1。

〔25〕赵振华，地质地球化学（1978），№9。

〔26〕袁玄晖等，岩石矿物及测试，2（1983），№2。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

〔27〕袁玄晖等，岩石矿物及测试，2（1983），№1。
〔28〕雷剑泉等，地质地球化学增刊（1985）。
〔29〕王凯怡，国外地质，（1980），№1。
〔30〕白正华，地质地球化学增刊（1985）。
〔31〕Hanson，G. N.，*Earth and Planetary Science Letters*，38（1978），26。
〔32〕Балашов，Ю. А.，Геохимия редкоземельных элементов изд Наука，1976。
〔33〕赵振华，地质地球化学增刊，（1985）。
〔34〕陈德潜等，地质学报，53（1979），№2。
〔35〕王中刚等，地球化学（1980），№1。
〔36〕齐玲仪（陈德潜等人的笔名），地质学报，（1974），№1。
〔37〕Treuil，M. and Joron，J.M.，*Mineral. Petrol.*，31（1975），125。
〔38〕Schilling，J.G.，*Nature*，242（1973），№2。
〔39〕Allègre，C.J.*et al.*，Introduction to Geochemistry，1974。
〔40〕Moller，P.*et al.*，*Lithos*，13（1980）№2。
〔41〕赵振华，地质地球化学，（1982），№1。
〔42〕Allègre，C.J. *et al.*，*Earth and Planetary Science Letters*，38（1978），1。
〔43〕郭承基，稀有元素矿物化学，科学出版社，1965。
〔44〕王中刚等，地质地球化学增刊，（1985）。
〔45〕中国科学院贵阳地球化学研究所，稀有元素矿物鉴定手册，科学出版社，1972。
〔46〕松井义人等，岩石及矿物的地球化学，地质出版社，1983。
〔47〕马东升，地质地球化学，（1980），№8。
〔48〕Wood，B.J. *et al.*，Elementary Thermodynamics for Geologists，1978。
〔49〕Самойлов，В.С. идр.，Геохимия редкоземельных элементов в эндогенных процессах，Изд.Наука，1982。
〔50〕Косалс，Я. А.，Основные черты геохимии редких элементов в гранитоидных расплавах и растворах，Изд.Наука，1976。
〔51〕张哲儒，地质地球化学增刊，（1985）。
〔52〕Mccarthy，T.S.*et al.*，*Chem.Geol.*22（1978），№1。
〔53〕Roaldset,E.，*Geochimica etal.*，*Cosmochimica Acta*,39（1975），№4。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

〔54〕沈丽琪等，地质地球化学增刊（1985）。
〔55〕吴明清等，地质地球化学增刊（1985）。
〔56〕艾格尔，Л.Е.，稀土金属，中国工业出版社，1963。
〔57〕葛朝华等，矿床地质，3（1984），№1。
〔58〕王凯怡，地质科学（1980），№1。
〔59〕白鸽等，中国地质科学院矿床地质研究所所刊（1985）№1。
〔60〕王德滋等，桂林冶金地质学院学报（1982），№4。
〔61〕文启忠等，地质地球化学（1979），№5。
〔62〕Koljonen, T. *et al.*, *LITHOS*, 7（1974），№4。
〔63〕新矿物及矿物命名委员会，英汉矿物种名称，科学出版社，1984。
〔64〕丁孝石等，岩石矿物及测试，3（1984），№1。
〔65〕B-M. Jahn and Z-Q. Zhang, Radiometric Ages (Rb-Sr, Sm-Nd, U-Pb) and REE Geochemistry of Archaean Granulite Gneisses from Eastern Hebei Province, China. Archaean Geochemistry, ed. by A. kröner *etal.*
〔66〕陈德潜等，科学通报（1964），№5。
〔67〕郑绵平等，国际交流地质学术论文集（4），地质出版社，1985。
〔68〕Shaw, G.M., Can.J.Earth Sci., 9（1972）1577。
〔69〕Gast, P.W., *Geoch.Cosmoch.Acta.*, 32（1968）1057。
〔70〕袁忠信，国外矿床地质（1986），№1。
〔71〕赵振华等，地球化学（1981），№1。
〔72〕桑隆康，地球科学（1984），№1。
〔73〕Балашов, Ю.А.идр., Геохимия（1966），№12.
〔74〕许荣华等，稀土地球化学和同位素地质新方法，地质出版社，1985。
〔75〕Richard, P. *etal.* *Earth Planet.Sci.Lett.*, 31（1976），269.
〔76〕张绍立等，地球化学（1985），№1。
〔77〕裴荣富等，中国地质科学院矿床地质研究所所刊（1985），№3。
〔78〕Arth, J. G. and Hanson, G.N., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39（1975），325。
〔79〕Taylor, R.P., *et al.*, *CIM.Bulletin*, 76（1983），№850.
〔80〕Bowden, P., *etal.*, *LITHOS*, 7（1974），№1.
〔81〕Iyengar, G.V. *et al.*, The Elemental Composition of Human Tissues and Body Fluids, 1978。
〔82〕Чухров, Ф.В., Коллоиды В земной Коре, Изд.АНСССР, 1955.
〔83〕陈德潜，中国地质科学院矿床地质研究所所刊（1987），№2。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

〔84〕 关振华，地质论评，33（1987），№6。
〔85〕 Rolf B.Pedersen *et al.*,*Contributions to Mineralogy and Petrology*，88（1984），№1/2。
〔86〕 张若桦，稀土元素化学，天津科学技术出版社，1987。
〔87〕 施磊等，应用化学，1（1984），№2。
〔88〕 赵振，地质地球化学（1988），№1。
〔89〕 洪大卫等，福建沿海晶洞花岗岩带的岩石学和成因演化，北京科学技术出版社，1987。
〔90〕 P.Möller，*Mineralium Deposita*，2（1976）p.111—116。
〔91〕 李亿斗等，地质学报（1986），№3。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn